

Címlap

Tartalomjegyzék

1. Bevezető	3
2. A remediációs technológiák osztályozása.....	6
2.1. A szennyezőanyag által meghatározott szempontok és technógiaosztályozás	6
2.2. Technológiák csoportosítása mobilizálás/immobilizálás alapján.....	7
3. Fizikai, kémiai és biológiai folyamatokon alapuló talajkezelési technológiák	8
3.1. Talajgáz kezelése.....	9
3.2. Talajvíz és csurgalékok kezelése.....	9
3.3. Teljes talaj kezelése.....	15
4. Reaktortípusok	16
4.1. Reaktorok csoportosításának alapjai	16
4.2. Az ex situ talajkezelési technológiák konkrét reaktorai.....	17
Szennyezett talaj ex situ kezelése talajkezelő üzemen zagy formájában	17
Aerob biológiai kezelés felül nyitott tartályreaktorban.....	18
Aerob vagy anaerob biológiai talajkezelés zárt reaktorokban.....	19
4.3. <i>In situ</i> kvázireaktorok.....	20
Az in situ talajkezelés általános sémája	20
A talajvíz recirkulációja és ex situ kezelése.....	21
Talajvíz in situ kezelése	21
Többlépcsős in situ kvázireaktor	23
5. Ex situ és <i>in situ</i> remediáció reaktorszemléletű összehasonlítása.....	24
6. Monitoring.....	25
Szabályozás	27
Utómonitoring	27
7. Fémek immobilizációja szennyezett talajban.....	28
7.1. Irodalmi áttekintés a toxikus fémekkel szennyezett talajról	28
Toxikus fémek a talajban	28
A toxikus fémek biológiai hozzáférhetősége a talajban.....	29
A toxikus fémek jellemzői a talajban	32
Toxikus fémek hatása a növényekre	35
Toxikus fémek hatása az emberi szervezetre	38
7.2. Toxikus fémekkel szennyezett területek fitoremediációja	40
7.2.1. Toxikus fémmel szennyezett talajok remediációjának lehetőségei.....	40
7.2.2. A fitoremediációról általánosan	42
7.2.3. A biológiai hozzáférhetőség csökkentése vagy növelése?.....	43
7.2.4. Fitoextrakció.....	43
Fitoextrakció fémek hiperakkumulációjára képes növények felhasználásával.....	44
Fitoextrakció hatékonyságának növelése kelátképzők talajba juttatásával.....	45
7.2.5. Fitostabilizáció	46
A fitostabilizáció során alkalmazott növények jellemzői	47
A fitostabilizáció során alkalmazott adalékanyagok jellemzői	47
8. Esettanulmányok	48
8.1. Egy kopár, színesfémmel szennyezett ipari terület remediációja – a revegetáció hatásai és fém immobilizáció beringite által	48
8.2. Magyarországi esettanulmány	50
Toxikus fémmel szennyezett talaj a Toka patak völgyében.....	50
Irodalom:	52

Talajremediáció, stabilizálás, immobilizálás

Tanulmány

Készítette: dr. Gruiz Katalin

1. Bevezető

Ez a tanulmány két áttekintést tartalmaz: az egyik a talajremediációs technológiák elvi alapjait, fajtáit általában, a másik a fémekkel szennyezett talajokra alkalmas technológiákat tekinti át.

1. A tanulmány első része talajremediációs technológiákról általában, azok fajtáiról, műveleteiről, „reaktorairól” szól. Ez az áttekintés a talajremediációval kapcsolatos gondolkodást igyekszik megszabadítani a félreértésektől és tévhitectől és megalapozza a mérnöki szemléletet.
2. A tanulmány második része fémekkel szennyezett talajok kezelésére alkalmas konkrét megoldásokat ismerteti, módszerekkel, adalékokkal, esettanulmányokkal.

A mérnöki tudományok fejlődésében jókora idő telt el, amíg a biotechnológiákat és a környezetvédelmi biotechnológiákat, (például a biológiai szennyvíztisztítás vagy a komposztálás) valódi mérnöki technológiaként tudták kezelni: megismerték az alapfolyamatok kinetikáját és anyagmértékét, és ezek alapján tervezték, kiviteleztek, követték, ellenőrizték és szabályozták a technológiát.

Hasonló nehézségekkel kell szembenézni a talajok kezelésére használt fizikai-kémiai és biológiai folyamatoknak, melyeket egy összetett, élő mátrixban, a talajban kell alkalmaznunk. Különösen nehéz a helyzetünk, ha biológiai technológiát alkalmazunk. Ezek közül a mikrobiológiai katalízisen alapuló technológiákat, mint biotechnológiákat, a növények tevékenységét felhasználókat mint agrotechnikákat kell szemlélnünk és kezelnünk.

A biotechnológiák műveleteinek, reaktorainak és technológiai paramétereinek méretezésekor és tervezésekor a biotechnológia középpontjában álló az élő, működő mikroorganizmusok által végzett biokatalízisnek kell optimális működési feltételeket teremteni. A talajban működő mikroorganizmus közösség, a „cell factory” bonyolultsága miatt különösen nehéz helyzet elé állíthatja a tervezőt. A talajban lejátszódó folyamatok és az azokat befolyásoló beavatkozások (technológiák) modellezése csak nagy bizonytalansággal oldható meg, nem véletlenül alakult ki jó a gyakorlatban a mikrokozmosz, a laboratóriumi és félüzemi technológiai kísérletek eredménye alapján történő tervezés.

A bioreaktorban lejátszódó folyamatok kinetikájával foglalkozó tudományág sokat fejlődött, de a mai napig is csak a homogén szakaszos és folyamatos rendszereket tudják a matematikai modellek viszonylag jól leírni. A töltött oszlop típusú reaktorok töltetéhez kötődő mikroflóra növekedési és termékképzési kinetikájának leírása és technológiatervezésben való figyelembe vétele még nem érte el a gyakorlati alkalmazhatóság szintjét, elsősorban a diffúziós folyamatok, a folyamatosan növekvő, leváló és megújuló biofilm és az egyensúlyokat befolyásoló kísérő folyamatok bonyolultsága miatt. Ezért is alakult ki a bonyolult töltött oszlopok, mint a talaj, fekete dobozként történő megközelítése.

A talajremediáció gyakorlatában még a többi biotechnológiához képest is sokkal rosszabb a helyzet: a magyar gyakorlatban egyáltalán nem alkalmaznak mikrokozmosz vizsgálatokat vagy technológia-modellezést, amiből a fekete doboz viselkedésére vonatkozó és a tervezéshez felhasználható információt kaphatnánk. A legtöbb talajremediációval foglalkozó elméleti munkában nincsenek elkülönítve a talaj fázisai szerinti technológiák, a kezelési folyamat típus-

sa szerinti (fizikai, kémiai és biológiai) és a kezelés helye (*in situ* vagy *ex situ*) szerinti technológiák. Sem az osztályozásra, sem a technológiaválasztás indoklására nem fordítanak elég gondot, feltehetően az ismeretek hiánya miatt.

Különösen hátrányos helyzetben vannak az *in situ* biotechnológiák, melyeket a mérnöktársadalom szinte egyöntetűen nem tekint „igazi” technológiának és a kezelés alatt álló, a mérnöki beavatkozás által érintett talajtérfogatot nem kezeli reaktorként.

A szennyezett talajok kezelésére alkalmazott módszereket a modern környezettechnika munkák az alábbiak szerint osztályozzák:

1. **Rendezett biztonságos lerakás** vagy izolált tárolás (containment): hulladék ártalmatlanításra kidolgozott módszereket alkalmaz a szennyezett talajtérfogot *ex situ* vagy *in situ* kapszulálására, mely a környezettől való „tökéletes” és hosszútávon is hatékony elszigetelést jelent. A szennyezett talaj tehát nem semmisül meg, veszélyessége teljes egészében megmarad, csak a környezettel való találkozás lehetőségéből adódó kockázata csökken le. Ennek az igen drága „ártalmatlanítási” eljárásnak korlátozott ideig van csak garantáltan nulla kibocsátása, ezen szavatossági idő lejártával az eljárást meg kell ismételni.
2. **Ex situ talajkezelési** technológia, a talaj eredeti helyéről való eltávolítása utáni kezelést jelenti. Ez a háromfázisú talaj esetében általában a teljes talaj, a talaj telített zónája esetén a talaj szilárd fázisának kitermelését és felszíni kezelését jelenti. Precízebb meghatározás szerint az egyes talajfázisok eredeti helyszínéről való eltávolítása utáni kezelését is az *ex situ* technológiák közé kell sorolnunk, például a kiszívott talajgáz és talajpára vagy a kiszivattyúzott talajvíz felszínen történő kezelését. Gyakori, hogy az *ex situ* és *in situ* megkülönböztetést csak a talaj szilárd fázisára értik, holott a mobilis talajfázisok kezelése a szilárd fázistól függetlenül történhet *ex situ* vagy *in situ*. A három- vagy kétfázisú, tehát szilárd fázist is tartalmazó talajok kezelése kezelő telepen vagy a helyszínre telepített technológia segítségével történhet. Utóbbit *on site* technológia névvel illetik a szakkönyvek és gyakran külön kategóriába sorolják.

Ebben a tanulmányban a talaj összes fázisát a talaj integráns részének tekintjük.

3. **Az on site talajremediációs technológiák**, – melyek a környezetmenedzsmentben talán jogosan alkotnak külön kategóriát, de technológiai szempontból nem sok különbséget mondhatunk el az *ex situ* technológiákhoz képest – a talajszennyezettség helyszínéhez közeli kezelést jelentenek, a kitermelt talajfázisok (gáz, víz, szilárd fázis) kezelése helyben, de nem az eredeti felszín alatti térfogóban történik. Megkülönböztetése az *ex situ*tól a kapcsolódó műveletek és a rendelkezésre álló időtartam miatt lehet fontos (szállítás, visszatöltés, recirkuláltatás, stb.), továbbá azért, mert összetett kezelő üzemek, kezelőtelepek nem mobilisak.
4. **In situ talajremediációs technológiák** alkalmazása esetén a fentiekől eltérően nem távolítjuk el a kezelendő talajfázisokat; vagy egyiket sem vagy csak a szilárdat nem. Az eredeti helyén maradó talaj kezeléséhez szükséges technológiát a talajba helyezzük bele, a műveleteket is a talaj eredeti térfogatóban végezzük és a kezelés által érintett talajtérfogatot tekintjük a reaktornak. Ez egy olyan kvázi reaktor, melynek nincsenek falai, minden irányban nyitott, közvetlen kapcsolatban áll a környező, nem szennyezett talajjal, felülről pedig a légköri levegővel.

Az *in situ* „reaktor” nyitottsága természetesen mást jelent az egyes talajfázisok szempontjából, hiszen más transzportfolyamatok érvényesülnek a talajgáz (ha nincs nyomáskülönbség, akkor főleg megoszlás és diffúzió), a talajvíz (főleg áramlás) és a talaj szilárd fázisa (megoszlás és diffúzió) esetén.

A minden irányban nyitott reaktor faltalan, de nem végtelen. Végtességét a szennyezett-ség kiterjedése és a kezelési technológia, a műveletek hatótávolsága szabja meg. A szennyezett-ség kiterjedése és a technológia hatástérfogata nem okvetlenül egyezik meg, lehet azonos, de lehet a kezelt térfogat kisebb is és nagyobb is, mint a szennyező-dés kiterjedése.

Az *in situ* technológiáknál további megkülönböztetést lehet tenni aszerint, hogy egy zavartalan talajtérfigatot kezelünk-e vagy sem. Itt is teljes a skála a nagymértékben za-vartalan rendszerektől, azokon keresztül, amelyekben csak a talajgázt vagy a talajvizet mozgatjuk, pl. cirkuláltatjuk, irányítjuk, egészen azokig, amelyeknél a szilárd fázist is megbolygatjuk, akár kismértékben (pl. pneumatikus fellazítás), akár nagymértékben (pl. *in situ* feliszapolás utáni kezelés).

Technológiai, műveleti és az ártalmatlanítás alapfolyamatát tekintve tehát nem jogos és nem is szükséges az osztályozási szempontok között az *in situ* vagy *ex situ* megkülönböztetés első helyre tétele, hiszen legtöbb technológiafajta (néhány ritka kivétellel) mind *in situ*, mind *ex situ* kivitelben megoldható és lényegük is azonos. Általában azokat a beavatkozásokat ne-hézkes *in situ* megoldani, melyhez nagymértékű homogenizálás szükséges és/vagy iszapfázis-ban kell végezni (de ezek *in situ* megoldásaira is van példa), esetleg extrém magas hőmérsék-letet kell alkalmazni, bár ezek között is van ellenpélda (*in situ* vitrifikáció) vagy olyan kémiai reagenseket, adalékokat, melyek *in situ* alkalmazása igen nagy kockázattal járna a reaktor nem zárt volta miatt.

A biológiai technológiák esetében – amint azt a természetes kockázatcsökkentő eljárások összegzésénél is láttuk – a mérnöki beavatkozás mértékétől függő osztályozás is létezik, hi-szen a bioremediáció általában természetesen is létező folyamaton alapul, amit a mérnök vagy egy szerűen csak figyel és követ (monitorozott természetes szennyezőanyag-csökkenés), vagy a szűk keresztmetszetek felderítése után igyekszik intenzifikálni. Az intenzifikálás céljából történő beavatkozás mértéke és fajtája is különböző lehet. Enyhe beavatkozások például a nedvesítés, a levegőztetés, a pH állítása, a tápanyagpótlás. Erősebb beavatkozás, a helyi kö-zösségeket erőteljesebben befolyásoló, a hőmérsékletváltoztatás, a hozzáférhetőséget növelő adalékok vagy a mikrobiális oltóanyagok alkalmazása.

Folyamatos skálára helyezhetőek a biotechnológiák a beavatkozás mértékének és minősé-gének függvényében, de még a legdrasztikusabbak sem semmisítik meg a talajt, mint élő anyagot és élőhelyet, ellentétben a fizikai-kémiai beavatkozások egy részével, melyek ered-ményeképpen kapott anyag csak további revitalizációs kezeléseket után használható ismét, mint talaj. A természetes folyamatokon alapuló talajremediációs technológiák beavatkozás mérté-kétől függő osztályozása már szerepelt a 2003-as, a természetes talajfolyamatokkal foglalkozó tanulmányunkban, a beavatkozás mértékétől függően megkülönbözteszhető kategóriák az alábbiak.

NA: Natural Attenuation: természetes szennyezőanyag csökkenés

MNA: Monitored Natural Attenuation: monitorozott természetes szennyezőanyag-csökkenés

ENA: Enhanced Natural Attenuation: gyorsított (intenzifikált) természetes szennyező-anyag-csökkenés

In situ bioremediáció

Ex situ bioremediáció.

2. A remediációs technológiák osztályozása

Az *in situ*/ex situ osztályozást amiatt is újra kell értelmezni, mert az egyes talajfázisok kezelése ilyen szempontból eltérő módon történhet, egy időben, egymással párhuzamosan. Minden talajfázist lehet egyenként, egymástól függetlenül is *in situ* vagy ex situ kezelni. Ha viszont az egyik talajfázist már kezeljük *in situ* vagy ex situ módon, akkor nem választhatjuk meg teljesen szabadon a másik két talajfázis (vagy az esetenként előforduló negyedik szennyezőanyagfázis) kezelésének módját.

Az alábbi mátrix (1. táblázat) a párhuzamosan kezelendő talajfázisok reális *in situ* és ex situ kombinációit tünteti fel.

A táblázat értelmezéséhez tudnunk kell, hogy a talajban akkor is folynak fizikai-kémiai és biológiai folyamatok, ha azt a technológus nem akarja, vagy ha nem arra alapozza a remediációs technológiát.

1. táblázat: Technológiakombinációk fázisoktól és a kezelés helyétől függően

		<i>In situ</i>			
		Talajlevegő	Talajvíz	Szilárd fázis	Teljes talaj
Ex situ	Talajlevegő	+	+	+	+
	Talajvíz	+	+	+	+
	Szilárd fázis	-	+	-	-
	Teljes talaj	-	+	-	-

Ezért, ha a talajgázt vagy a talajvizet ex situ kezeljük (akár biológiai, akár fizikai-kémiai módszerekkel), attól még a talajban lévő talajgáz-és talajvízhányad (beleértve a talajnedvességet) „kezelése” *in situ* folyik a talaj belsejében, hiszen a szilárd fázis *in situ* kezelése teljes talaj (3 fázisú talaj) formájában történik.

2.1. A szennyezőanyag által meghatározott szempontok és technológiaosztályozás

A talajremediációs technológiákat a szennyezőanyag szerint is csoportosíthatjuk. Alapvetően meghatározzák a technológiát a szennyezőanyag fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságai, hogy illékony-e, vízzoldható-e vagy azzá tehető, erősen szorbeálódó, biodegradálható vagy éppen biológiai úton immobilizálható-e.

A technológiát alapvetően meghatározza, hogy a szennyezőanyag egykomponensű vagy többkomponensű-e és hogy ezek a komponensek egymáshoz hasonlóak-e vagy teljesen eltérőek, esetleg egy sorozatot alkotnak fizikai-kémiai-biológiai tulajdonságaikat tekintve.

Egyetlen szennyezőanyag esetében is előfordulhat, hogy az egyes talajfázisokra eltérő technológiai megoldásokat kell alkalmaznunk, de még az is, hogy ezen technológiák alapja is eltérő (pl. a szilárd fázisból mobilizációval távolítjuk el, de a folyadékfázisból immobilizációval vagy fordítva).

A technológiaválasztást alapvetően befolyásolja a szennyezőanyag-környezet kölcsönhatását jellemző megoszlás, vagyis a szennyezőanyag talajfázisok közötti **megoszlása**. Ez a szennyezőanyag fizikai-kémiai tulajdonságai és a talaj jellemzői alapján megbecsülhető. Ha a becslés bizonytalansága nagy, akkor laboratóriumi modellkísérlettel kell meghatározni a megoszlási hányadosokat, illetve a megoszlás állapotfüggését, mert a technológia tervezése és

alkalmazása során erre az adatra szinte mindig szükség van, akár fizikai-kémiai, akár biológiai kezelést végzünk vagy a hozzáférhetőséget és a toxicitást akarjuk megítélni.

2.2. Technológiák csoportosítása a szennyezőanyag mobilizálása/immobilizálása alapján

További csoportosítást jelent a szennyezőanyagon végbemenő változások szerinti csoportosítás. A legfőbb változás, ami remediáció során történhet a szennyezőanyaggal annak érdekében, hogy a kockázata csökkenjék, vagy az eredetnél mobilisabbá, mozgékonyabbá (illékonyabbá, vízoldhatóbbá, biológiailag felvehetőbbé, deszorbeálódóbbá) tétele, vagy teljes immobilizálása, vagyis olyan állapotúvá alakítása, hogy káros hatása ne nyilvánulhasson meg, ne legyen képes elillanni, vízbe oldódni, a szilárd fázisból továbblépni vízbe vagy gázba vagy növénybe vagy állatba.

A szennyezőanyag immobilizálásán alapuló technológiákat a 2. táblázat szerint csoportosítjuk.

2. táblázat: A szennyezőanyag immobilizációs folyamatai, melyeken technológia alapulhat

Szennyezőanyag kémiai tulajdonsága	Szennyezett közeg		
	Talajlevegő	Talajvíz	Talaj szilárd fázisa
Illékony	Izoláció Kémiai immobilizáció	Biológiai immobilizáció Kémiai immobilizáció	Gázadszorpció szilárd fázison Kémiai immobilizáció
Vízoldható	Izoláció Fizikai-kémiai immobilizáció (kicsapás, szorpció növelése)	Biológiai immobilizáció Rhizofiltráció Szorpció növelése Kicsapás, oldhatóság csökk. Kémiai oxidáció/redukció	Biológiai immobilizáció Fitostabilizáció Szorpció növelése Kémiai oxidáció/redukció Fizikai-kémiai stabilizáció
Szorbeálódó		Biológiai immobilizáció Rhizofiltráció Szorpció növelése Kicsapás, oldhatóság csökk. Kémiai oxidáció/redukció	Biológiai immobilizáció Fitostabilizáció Szorpció növelése Kémiai oxidáció/redukció Fizikai-kémiai stabilizáció Vitrifikáció, kerámiába ágyazás

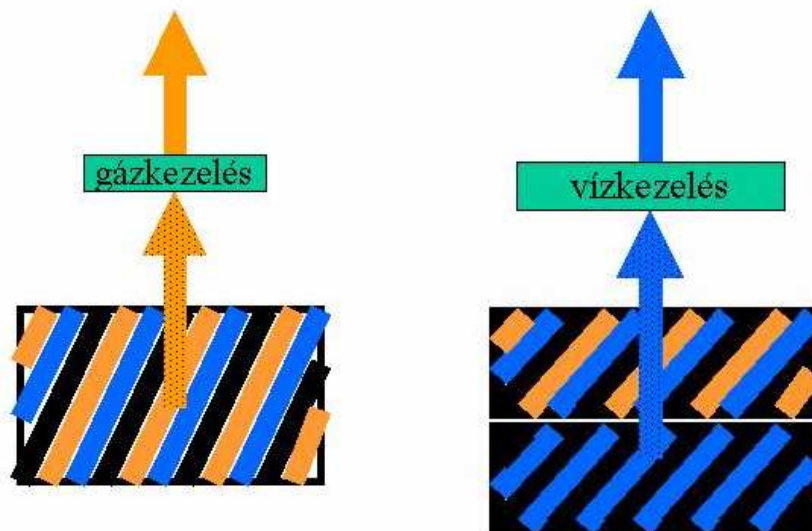
A technológiák ilyenfajta, funkcionális csoportosítása azért is fontos, hogy rendet tegyünk a szakirodalomban felhalmozott rengeteg technológia között, melyek teljes rendszertelenségben kerülnek a nem szakértő tulajdonosok, megrendelők és egyéb döntéshozók elé. Mivel nem a kezelt talajfázis szerint osztályoznak, hanem általában aszerint, hogy *ex situ* vagy *in situ*-e a szilárd fázis kezelése, sok a félreértés. A másik ok a félreértésekre, hogy a technológiákat és a műveleteket keverik, ilyesmit adnak meg technológiának, hogy "talajvíz-szivattyúzás", "biodegradáció" vagy "pneumatikus fellazítás", stb. Tehát műveleteket, folyamatokat vagy segédtechnológiákat adnak meg talajremediálási technológiaként.

Azt is figyelembe kell venni a remediációs technológiák tervezésénél és a megfelelő kombinációk kiválasztásánál, hogy nemcsak a szennyezőanyag mobilitása, illetve mobilizálhatósága tér el egymástól, hanem a talajfázisok mobilitása is nagymértékben különbözik: a talaj szilárd fázisa nem mobilis és nem is mobilizálható egykönnyen, a víz és gázfázis viszont igen. Egy ventilátor vagy egy szivattyú könnyedén megmozgatja a talaj belsejében lévő összefüggő vízréteget vagy a háromfázisú talaj hézagterfogatait kitöltő levegőt.

3. Fizikai, kémiai és biológiai folyamatokon alapuló talajkezelési technológiák

A talajremediációs technológiákat aszerint is csoportosíthatjuk, hogy az előbbieken említett mobilizációt vagy immobilizációt fizikai, kémiai vagy biológiai módszerekkel érjük-e el. Tisztán biológiai folyamatokat is alkalmazhatunk (NA), de az intenzifikálás során gyakran szükséges fizikai-kémiai, esetleg termikus technológiák alkalmazása, kombinálása a biológiai folyamattal.

A leggyakoribb **fizikai talajkezelési** technológiák a szennyezett talajgáz elszívása és a víz kiszivattyúzása a talajból és felszíni kezelése. Egy ilyen egyszerű fizikai művelet, mint a talajgázelszívás vagy a talajvíz kiszivattyúzása kémiai és biológiai folyamatok tucatjait vonja maga után: az eltávolított fázisok helyét új (friss) szennyezett vagy kevésbé szennyezett levegő vagy víz tölti ki, a víz helyét akár levegő is kitöltheti, tehát új egyensúlyi helyzet alakul ki, mely a korábban beállt egyensúlyokat megbontja, szorpciós-deszorpciós, oldódás-kicsapódás, elpárolgás-gőzfázisból történő lecsapódás, stb. folyamatokat indít be a folyamatpár új egyensúlyhoz vezető összetevőjének segítségével. A talajgáz kiszívása és helyére friss talajgáz (talajlevegő vagy légköri levegő) kerülése nemcsak az elpárolgást és a deszorpciót növeli, de a talajban élő mikroorganizmusok friss levegővel ellátását is eredményezi, vagyis életműködésük felpezsdülését, aktivitásaik megnövekedését okozza. Különösen nagy változást jelent a talajmikroflóra számára, ha a talajvíz-szivattyúzás miatt bekövetkező talajvízszint-csökkenés az eredetileg telített talaj egy rétegét telítetlenné változtatja, vagyis a korábban uralkodó anoxikus körülményeket aerobbá.



1. ábra: A talajgáz elszívás háromfázisú talajból és a talajvíz kiszivattyúzása telített talajból.

Az 1. ábra mutatja a tanulmányban alkalmazott szemléltető ábrák szimbólumrendszerét. A talajlevegőt sárga, a talajvizet kék, a talaj szilárd fázisát fekete színnel jelöljük, emiatt a háromfázisú talaj három színnel sraffozott, a telített talaj kettővel. A kiszivattyúzott mobilis talajfázis útját nyilak mutatják. A nyilak vastagságával a mennyiségi viszonyokat is jellemezhetjük.

Kémiai reakciókat kiterjedten alkalmazunk a szennyezőanyagok kezelésében, elsősorban a talajvízben oldott és a szilárd talajfázishoz kötött, szorbeált formában jelenlévő szennyezőanyagokra. A kémiai átalakítás célja lehet: a mobilitás növelése (illékonyá tétel, vízoldhatóvá tétel, biológiai hozzáférhetőség növelése), immobilizálás (oldhatatlanná tétel, kicsapás), teljes vagy részleges bontás, toxikusság csökkentés, toxicitásért felelős csoportok elbontása, lecserélése (pl. deklórozás). Az alkalmazott kémiai reakciók a hidrolízis, az oxidáció, a redukció, a szubsztitúció, a kondenzáció, a polimerizáció, stb.

Elterjedten alkalmazottak a **termikus eljárások** a kismértékű hőmérsékletemeléstől (néhány °C) a közepes, a magas és az extrém magas hőfokokig, gőz, meleg levegő, elektromos erőtér, rezgések segítségével. A hőmérséklet kismértékű emelése (60 °C-ig) intenzifikálja a biológiai folyamatokat, és egyben növeli az illékonyt, a nem gázok vízoldhatóságát és a deszorpciós folyamatokat valamint minden kémiai és biokémiai folyamatot a talajban. *In situ* akár 100 °C-ig felmelegíthető a talaj hosszabb-rövidebb időre, gőz vagy forró levegő bevezetésével a deszorpció *in situ* intenzifikálása, a szennyezőanyagok hozzáférhetőségének növelése érdekében. Az időszakosan rövid ideig alkalmazott felmelegítés a tapasztalatok szerint nem teszi tönkre a talaj mikroflóráját. További hőmérsékletnövelés már gátlón hat a biológiai folyamatokra, viszont növeli a fizikai-kémiai folyamatok sebességét. Főleg a deszorpció intenzifikálására használatos a 100–600 °C hőmérséklettartomány, elsősorban ex situ technológiai megoldásokban, zárt reaktorokban, levegő kizárásával, tehát az égési folyamatok megakadályozásával. Az égetés és a pirolízis is használható eljárások, elsősorban ex situ, de talaj vagy felszíni vízi üledékek mélyebb rétegeiben is megoldható, egészen a szilikátok megolvadásához vezető magas hőfokig (1200 °C: vitrifikáció). Ezek a drasztikus fizikai-kémiai eljárások a talajt élettelen anyaggá változtatják, ilyenkor a talajt sokkal inkább veszélyes hulladékként kezelik és ártalmatlanítják, semmint talajként.

Biotechnológiák mind a talajgázra, mind a talajvízre, mind pedig teljes talajra alkalmazhatóak.

3.1. Talajgáz kezelése

A gáz/gőzhalmazállapotú talajszennyező anyagokat a talajlevegőből lecsaphatjuk, beoldhatjuk folyékony fázisba, szorbeáltathatjuk, elégethetjük (katalizátor mellett is) vagy biodegradáltathatjuk megfelelő kezelési technológiákkal és reaktorokkal.

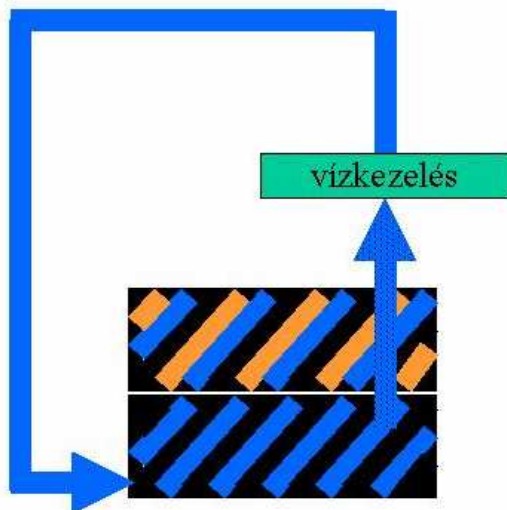
3.2. Talajvíz és csurgalékok kezelése

A szennyezett **talajvíz** kezelése kiszivattyúzás után, a csurgaléké pedig összegyűjtés után úgy történik, mint bármelyik szennyvízé. Általában on site telepített technológiákat alkalmazunk, mely lehet fázisszétválasztás, ülepítés, szűrés, fizikai szorpció, kemiszorpció, oldatból való kicsapás, egyéb kémiai átalakítás, oxidáció, redukció, gyakori a sztrippelés (folyadékból történő gáz vagy gőzkihajtás) vagy a termikus kezelés az illékony szennyezőanyagok kihajtására, a magas hőmérsékletű termikus kezelés a szerves anyagok bontására (nedves oxidáció, pirolízis), elektrokinetikai módszerek és biodegradáción alapuló eljárások vagy az eddig említettek célszerű kombinációi.

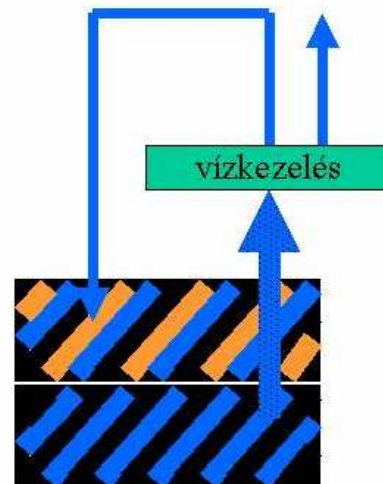
A talajvíz *in situ* kezelés történhet a kétfázisú talaj kezelésével egyetlen technológia keretében (a kétfázisú talaj levegőztetése, adalékok alkalmazása, stb.), de történhet a felszínre szivattyúzás nélkül, a talaj belsejében, külön fázisként, például speciálisan kiképzett víznyerőkutakban, ilyenek a sztrippelő kutak, a lefőlöző kutak, a kémiai kezelésre alkalmas kutak. A kutak mellett egy másik lehetőség a felszín alatti rétfalak alkalmazása, amelyek az áramló talajvíz útjába helyezett szűrőfalak, a szennyezőanyagnak megfelelő töltettel (adsorbens, bioszűrő, oxidáló fal, stb.) és a szükséges tartózkodási időt biztosító méretezéssel.

Szükség lehet az ex situ kezelt talajvíz teljes vagy részleges recirkuláltatására: a kezelt talajvíz talajba visszajuttatása több módon történhet, attól függően, hogy a telített vagy a telítetlen talajzónába óhajtjuk-e bejuttatni. A telítetlen zónába bejuttathatjuk a felszínről beszivárogatással, sekély vagy mélyebb szivárogató árkok segítségével. A felszín alá injektorok, perforált csövek vagy csőhálózat alkalmazásával juttathatunk vizet. A csövek elhelyezkedése lehet függőleges, vízszintes vagy ferde, sűrűségük és perforációjuk a talaj átteresztőképességétől és a bejuttatandó vízmennyiségtől függ. A telített talajzónába a víznyerő kutakon vagy csőrendszeren keresztül vagy injektorok segítségével juttathatjuk a vizet. A telítetlen zónán keresztül szivárgó nagymennyiségű víz nemcsak a szennyezőanyagok kimosásáért de minden tápanyag és hasznos talajalkotó kimosásához is elvezethet, ezért hosszú időn keresztüli alkalmazása a talaj kilúgzásához, elszikesedéséhez, tönkremeneteléhez vezethet. A vízdoldható szennyezőanyagok talajvízbe mosása is csak korlátozott körülmények között elfogadható, a kibocsátás tökéletes kontrolljára van szükség.

Az *in situ* szilárd fázis kezeléssel kombinált ex situ vízkezelési módszerek leggyakoribb elvi megoldásait a 2. és 3. ábra mutatja. Az *in situ* megoldások elvi vázlata a 4. és 5. ábrán látható..



2. ábra: Ex situ vízkezelés recirkulációval: injektálás a telített zónába



3. ábra: Ex situ vízkezelés recirkulációval: szivárogatás a telítetlen zónába

A szennyezett talajvíz kezelését *in situ* leggyakrabban kutakban és aktív részfalak segítségével oldjuk meg. Elvileg a kettő kombinációja is elképzelhető, gyakorlati megvalósításával még nem találkoztunk.

A kutas kezelés lényege, hogy a kútban nyomáscsökkenést okozunk, de a vizet nem szivattyúzzuk fel a felszínre, tehát a kútban megemelkedik a vízszint. A kútát úgy perforáljuk, hogy a megemelkedett vízszint a telítetlen zónáig érjen és ott a víz a kútból a telítetlen talajba szivárogjon. Így a kút alja és a perforált rész között áramlás indul a kúton kívüli talajban. Ilyenkor maga a kút a reaktor, a vízkezelés tere. Kútban sztrippelhetünk (talajvízből gázkihajtás), melegíthetjük is, adalékokat, kémiai reagenseket, juttathatunk a kútba. A kút a kezelőreaktor szerepét tölti be. Leginkább egy csőreaktorhoz hasonlít, de szakaszos szivattyúzással akár szakaszos kevert reaktorhoz hasonló kezelőtérre is változtathatjuk. Természetesen a kúton keresztül a talajba is juttathatunk tápanyagokat és más adalékokat.

Ha a kút egy kevert reaktor vagy függőleges csőreaktor, akkor az aktív részfal egy töltött oszlop, szilárd fázisú reaktortér. A szilárd hordozó felületéhez kötött reagens és a lejátszódó reakció alapján lehet adszorpció, abszorpció, oxidáció, redukció, bármilyen más kémiai reakció, vagy biológiai átalakítás, beleértve a biodegradációt. A töltött oszlopreaktoron a szennyezett talajvíz folyamatosan halad át a természetes talajvíz áramlási viszonyoknak megfelelően. Ezeket a természetes áramlási viszonyokat befolyásolhatjuk a nyomásviszonyok mesterséges manipulálásával.



4. ábra: Szennyezett talajvíz *in situ* kezelése kútban

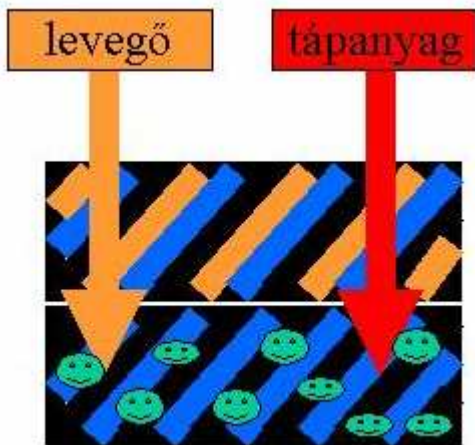


5. ábra: Szennyezett talajvíz *in situ* kezelése aktív résfal segítségével

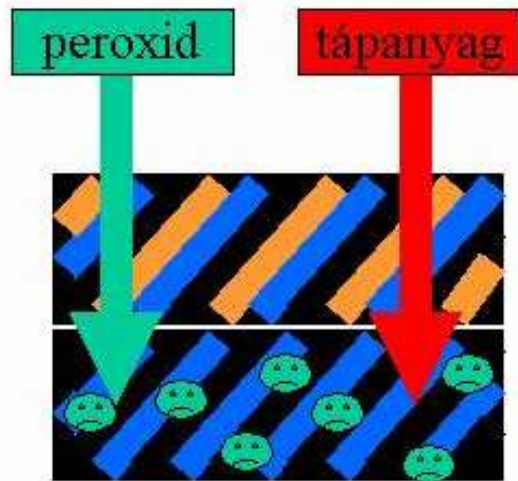
A talajvíz *ex situ* **biológiai** kezelésére a szennyvízkezelésből ismert valamennyi technika alkalmas. A megfelelő biológiai víztisztítási módszer kiválasztását a szennyezőanyag minősége, mennyisége és a talajvíz mennyisége szabja meg. Gyakoriak a többlépcsős eljárások, melyek leggyakrabban a szennyezőanyag-komponensek és a redoxviszonyok szerinti lépcsőket jelentenek, a konkrét biológiai folyamat optimumán működtetve. Az *ex situ* talajvízkezelési technológiák közül említésre méltóak az aerob és anaerob reaktoros technológiák, a csepegtetőtest, a tavas kezelés, a gyökérzónás szennyvízkezelés növények segítségével és a két utóbbi modern kombinációja, az élőgépes vízkezelés.

A talajvíz *in situ* biológiai kezelésére a talaj telített zónájában történő biológiai kezelés szolgál. Ezekben a mélyebb rétegekben általában csökkent a redoxpotenciál, ezért két lehetőségünk van: vagy eltoljuk a redoxviszonyokat az intenzívebb aerob biodegradáció irányába, vagy megtartjuk az eredeti redoxpotenciált és az azon működő biológiai folyamat hatékonyságát növeljük meg a biotechnológia segítségével.

A telített zóna aerobbá tétele levegőbevezetéssel vagy oxigént szolgáltató adalékok (hidrogénperoxid, magnéziumperoxid, stb.) adagolásával történhet. Mivel a hidrogénperoxid toxikusan hat a talajmikroflórára nem szabad túlterhelni vele a talajt, finoman szabályozott adagolásra van szükség. A rosszul oldódó peroxidszármazékok lassan bomlanak, kevésbé mérgezőek, így hosszú időn keresztül szolgáltatnak oxigént az aerob mikroorganizmusok számára.

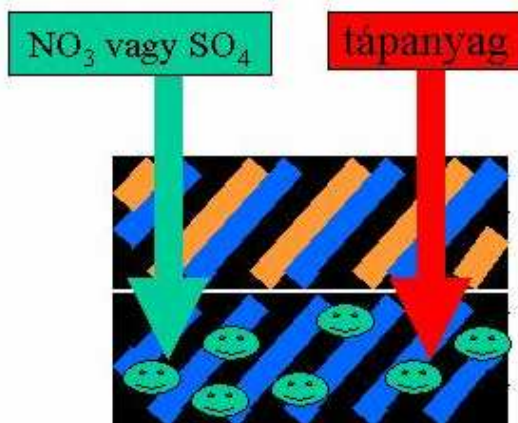


6. ábra: *In situ* biológiai talajvízkezelés: levegő és tápanyagok injektálása a talaj telített zónájában

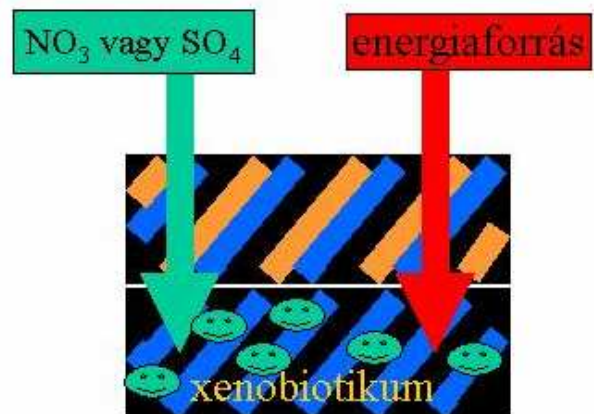


7. ábra: *In situ* biológiai talajvízkezelés: oxigéndonor vegyület injektálása a talaj telített zónájába

A talaj telített zónájában elhelyezkedő szennyezett talajvíz *in situ* kezeléséhez tetszőleges adalékokat adhatunk, attól függően, hogy milyen típusú biodegradáció folyik és annak mi a szűk keresztmetszete. Hatékony technológiavezetéshez tehát részletes monitoringot kell alkalmazni. A negatív redoxpotenciálon folyó biológiai bontáshoz a mikroorganizmusok alternatív légzésformákat használnak, így a nitrátlégzést és a szulfátlégzést (fakultatív anaerobok), az obligát anaerob mikroorganizmusok pedig karbonátlégzést folytatnak. A telített zónában folyó biodegradációt tehát a megfelelő H-akceptor (elektron donor) adagolásával lehet intenzifikálni. Amennyiben a szennyezőanyagot a talajmikroflóra nem képes közvetlenül energiává alakítani, hanem kometabolizmussal bontja, akkor energiaforrás adagolása is szükséges.



8. ábra: *In situ* biodegradáció az anaerob zónában: nitrát vagy szulfát a H-akceptor



9. ábra: *In situ* biodegradáció az anaerob zónában: a kometabolizmussal bontható xenobiotikum mellé energiaforrás is kell

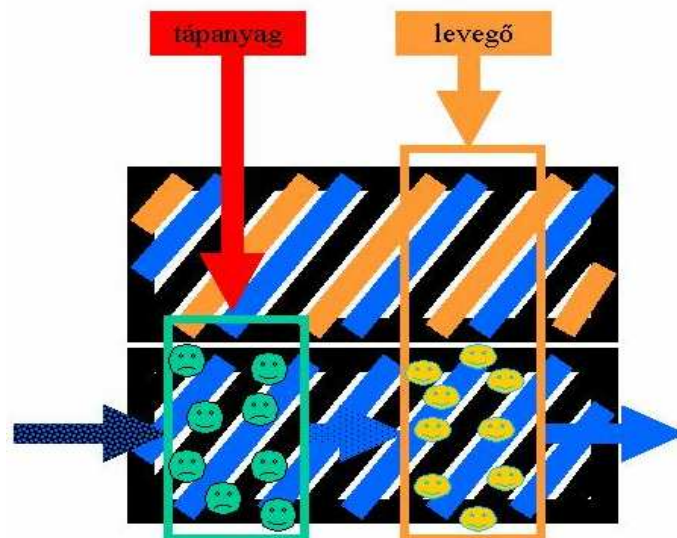
A redoxpotenciál változtatása nélküli *in situ* talajvízkezelési biotechnológiák tehát a kiegyensúlyozott anaerob bontáshoz szükséges optimális körülményeket igyekeznek megteremteni. A biodegradáció szűk keresztmetszetének azonosítása után az optimálás a hiányzó anya-

gok vagy csökkent paraméter pótlását jelenti. Legtöbbször az oxigén (nem levegőből) hiánya limitálja az anaerob bontási folyamatokat, azután a szénhidrogén típusú szennyezőanyagok egyoldalú tápanyag volta. A hidrogén akceptorul szolgáló oxigén a fakultatív anaerob mikroorganizmusoknál a nitrát vagy a szulfát lehet (nitrátlégzés, szulfátlégzés), ezek vegyületek talajvízbe adagolása nagymértékben megnövelheti a fakultatív anaerob bontó mikroflóra aktivitását. Ha obligát anaerobok munkájára alapozzuk a technológiát, akkor a karbonátlégzéshez szükséges hidrogén-akceptorra van szükség a szennyezőanyagbontás során lejátszódó acetogenezishez vagy metanogenezishez. Ha kometabolizmussal bontható szennyezőanyagról van szó, akkor megfelelő energiaforrást kell a talajvízbe juttatni a biodegradáció optimalásáért.

Az ex situ végzett talajvízkezeléshez hasonlóan a talaj belsejében is kialakíthatunk többlépcsős talajvízkezelési folyamatot. Ezek a lépcsők eltérhetnek minden külső körülményben, de akár egyik vagy másik környezeti paraméter térbeli gradiensét is kialakíthatjuk a talaj belsejében. Míg az ex situ talajvízkezelés technológia szakaszait egymás után kapcsolt, de egymástól független reaktorokban oldjuk meg, addig *in situ* a talaj kijelölt térfogatait tekintjük más-más optimummal működő reaktoroknak. Ily módon egy anaerob talajvízkezelési lépés (a tartózkodási időt a talajtérfogat áramlási iránnyal azonos mérete fogja megadni) után kapcsolhatunk egy aerob szakaszt úgy, hogy a talajtérfogat egy részét levegőztetjük vagy más módon oxigénnel látjuk el.



10. ábra: Kaszkádelrendezés ex situ biológiai talajvízkezeléshez

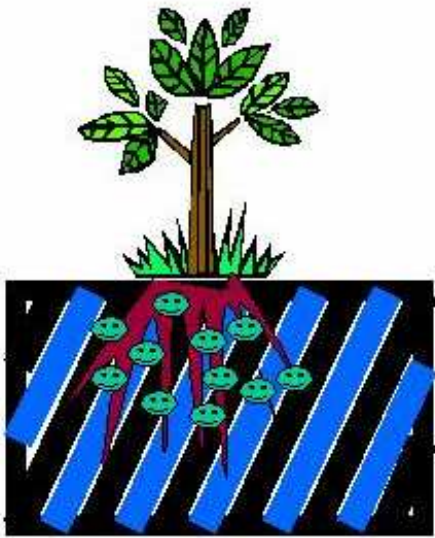


11. ábra: Kaszkádelrendezés *in situ* biológiai talajvízkezeléshez az anaerob lépcsőt egy aerob követi

A talajvízben *in situ* folyó biodegradáció intenzitásának növelésére alkalmas a talajvíz áramoltatása, vagy áramlási sebességének megnövelése folyamatos vagy szakaszos recirkuláltatással. Ilyenkor a talajvizet vagy a felszínre szivattyúzzuk és folyamatosan elszikasztjuk vagy visszainjektáljuk. Az is lehetséges, hogy nem egy felszíni egységen keresztül oldjuk meg a talajvízcirkuláltatást, hanem speciálisan kiképzett kutak segítségével, olyanoké-

val, amelyek a talaj mélyebb rétegéből kiszívott vizet a talaj felső (telítetlen) rétegébe nyomják ki vagy a talaj belsejében elhelyezett kutak és csőrendszer segítségével cirkuláltatják a talajvizet (4. ábra szerinti elrendezés).

Az *in situ* talajvízkezelés további lehetőségeit adják a növényi szervezeteket felhasználó eljárások, a mesterséges lápok, az *in situ* gyökérvénás kezelés, melynek lényege általában az, hogy a biodegradálható szennyezőanyagokat a gyökérvénák mikroorganizmusai elbontják és a növények számára felvehető, mineralizált állapotba hozzák, a nem bonthatóakat pedig immobilizálják. A gyökérvénás kezelés folyhat szakaszosan elárasztott, lápához hasonló körülmények között és a felszín alatt áramló vízben. Utóbbi esetben a talaj jó vízáteresztőképességének fenntartásáról gondoskodni kell.



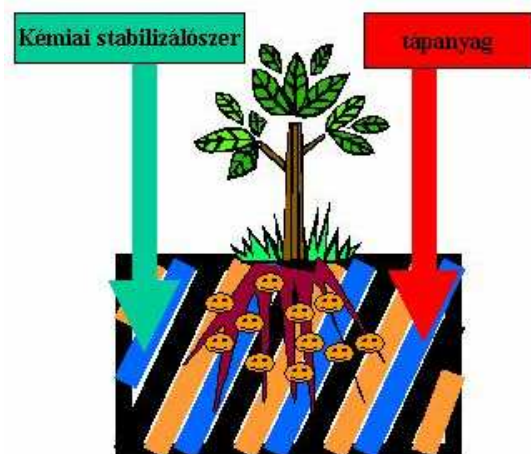
12. ábra: A gyökérvénás talajvízkezelés és a mesterséges lúp szimbolikus ábrázolása a mineralizációt végző mikroorganizmusokkal

A növények közreműködésével spontán is bekövetkezik, de a technológus is gyorsíthatja a szennyezett talaj szél- és vízeróziójának csökkentését a szennyezett terület növényi borítottságának növelésével (13. ábra). Természetes, hogy egy ilyen területet fokozott ellenőrzés alatt kell tartani. Nagyterjedésű területeknél szinte ez az egyetlen megoldás. Olyan növényt kell választani, mely nem veszi fel, nem építi be szöveteibe a szennyezőanyagot, így az a talajból nem kerül át a táplálékláncba. A növényi felvételt a növény helyes megválasztásával és a szennyezőanyag biológiai hozzáférhetőségének csökkentésével érhetjük el. Ha a növénytelepítést megelőzően kémiai stabilizálószeret juttatunk a talajba, akkor visszaszorítjuk a szennyezőanyag valamennyi transzportfolyamatát: növényi felvétel, vízzel történő transzport (14. ábra).

zöanyagot, így az a talajból nem kerül át a táplálékláncba. A növényi felvételt a növény helyes megválasztásával és a szennyezőanyag biológiai hozzáférhetőségének csökkentésével érhetjük el. Ha a növénytelepítést megelőzően kémiai stabilizálószeret juttatunk a talajba, akkor visszaszorítjuk a szennyezőanyag valamennyi transzportfolyamatát: növényi felvétel, vízzel történő transzport (14. ábra).



13. ábra. Fitostabilizáció

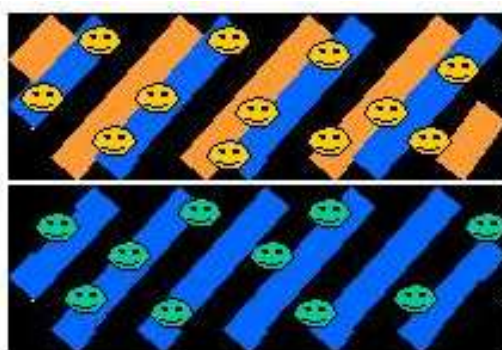


14. ábra: Kémiai stabilizációval kombinált fitostabilizáció

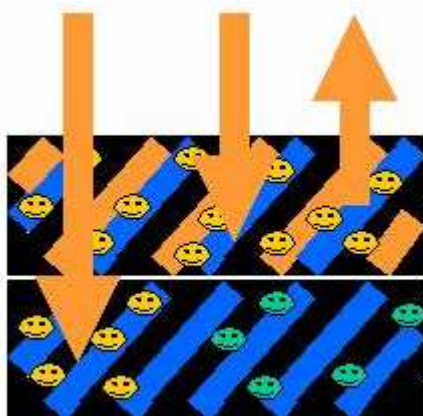
A szennyezőanyagtól függően kémiai stabilizálószer lehet minden olyan anyag, amely a szennyezőanyag mobilitását csökkenti, vagyis a nem ionos, az oldhatatlan, az adszorbeálódó, a kovalensen beépülő formákat, lehetőleg irreverzibilisen. Ez utóbbira nincs garancia a magárahagyott talajban, ezért ezt a technológiának kell hosszútávon biztosítania.

3.3. Teljes talaj kezelése

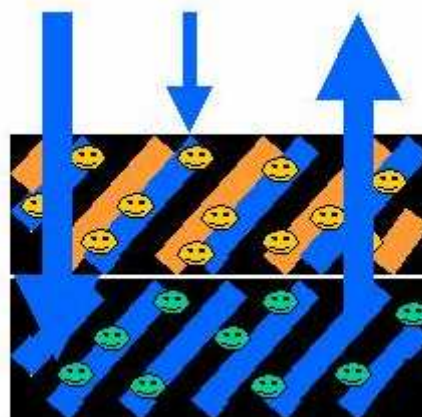
A teljes talaj kezelése történhet a mobilis talajfázisok külön kezelése nélkül vagy azzal kombinálva. A teljes talaj kezelést végezhetjük az eredeti helyéről történt eltávolítás után, *ex situ*, vagy eredeti helyén. *In situ* talajkezelésnél további megkülönböztetést igényel a telített és telítetlen talajzóna, az hogy mindkettőt vagy az egyiket kell-e kezelnünk. Az *in situ* talajkezelés történhet teljesen zavartalan talajtérfogatban (analóg a szakaszos reaktorral: 3. ábra), de történhet a mobilis talajfázisok recirkuláltatása (analóg a visszatáplálásos reaktorral) a talaj szilárd fázisának bolygatatlansága mellett (töltött oszlop típusú reaktorral analóg 16. és 17. ábra). A visszatáplálás történhet mind a telített, mind a telítetlen talajrétegbe.



15. ábra: Teljes talaj *in situ* biológiai kezelése a mobilis talajfázisok bolygatása nélkül



16. ábra: Teljes talaj *in situ* kezelése talajlevegő kiszívással és/vagy recirkuláltatással



17. ábra: Teljes talaj *in situ* kezelése talajvíz kiszívással és/vagy recirkuláltatással

A gyakorlatban elterjedtek a szilárd fázis bolygatásával, fellazításával, keverésével, iszapállagúvá tételével járó *in situ* technológiák. Ezek már átvezetnek az *ex situ* on site technológiákhoz, azzal a különbséggel, hogy nem távolítjuk el a talajt eredeti helyéről, hanem saját magából alakít-

jük ki azt a leginkább földmedencéhez hasonlítható alkalmazhatóságot, amelyet a kezeléshez „reaktorként” alkalmazunk (18. ábra).



18. ábra: Talajban *in situ* kialakított homogén tankreaktor

A szervesetlen vegyületeket, toxikus elemeket tartalmazó vegyületeket is képesek átalakítani, ártalmatlanítani a talaj élőlényei. Ilyenkor biológiai közvetítéssel zajló szennyezőanyag mobilizálódásról vagy immobilizálódásról van szó. A biológiai közvetítés eredményeképpen kémiai mobilizált (biológiai kioldás) alakot ölthet vagy fizikai (erózió megakadályozása), kémiai (oldhatatlan kémiai forma, pl. FeS) vagy biológiai (bioakkumuláció) immobilizáláson eshet át a szennyezőanyag.

A talajban abiológiai **hozzáférhetőséget** befolyásoló folyamatok integrálódnak a komplex bioremediációs degradációs folyamatba. A szennyezőanyag biológiai hozzáférhetőségét meghatározó fizikai-kémiai-biológiai feltételek állandóan változnak a talajban és a technológus is befolyásolhatja azokat. A biológiai hozzáférhetőség függ a talaj hőmérsékletétől és a redoxviszonyoktól valamint a mikroorganizmusok által termelt exocelluláris anyagok mennyiségétől és minőségétől.

4. Reaktortípusok

A reaktortípusoknál már nem mindegy, hogy *ex situ* vagy *in situ* technológiát választottunk-e, hiszen a reaktor kivitele ennek függvényében nagymértékben eltér. *In situ* technológia alkalmazása esetén a „reaktornak” nevezett objektum a szó szoros értelmében nem is hasonlít egy szokványos, falakkal, rendelkező reaktorhoz, az lehet egy teljesen nyitott térfogat, lehet egy víznyerő kútnak a belső tere vagy a talaj hézagterfogata, „amiben” alkalmasint a kezelendő talajgáz vagy talajvíz helyezkedik el.

4.1. Reaktorok csoportosításának alapjai

- Talaj fázisa szerint: gáz, folyadék, zagy (iszap), szilárd
- Koncentrációgradiens szerint: kevert homogén tankreaktor, csőreaktor, töltött oszlop
- Párhuzamosan alkalmazott technológiák: a kezelt talajfázisok száma szerint:
- Egymást követő technológiák száma: egylépcsős, többlelépcsős (sorosan kapcsolt, párhuzamosan kapcsolt, kaszkád)
- A reaktorból való anyagátvitel szempontjából: zárt, félig nyitott, nyitott
- Időbeli koncentrációváltozások: szakaszos, folytonos, kvázifolytonos
- Anyagáramok szempontjából: csak elvétel, csak betáplálás, recirkuláció
- Redoxpotenciál szempontjából: aerob, anaerob és anaerobitás foka

- Leggyakoribb kombinációk: ld. a konkrét talajkezelési technológiák leírásánál.

4.2. Az ex situ talajkezelési technológiák konkrét reaktorai

Ex situ gázkezelő reaktorok: égetőtér, katalizátoros égetőreaktor, folyadékfázisú gázelnyelő, gázmosó, töltött oszlop, pl. fizikai-kémiai adszorber vagy biológiai szűrő lehet. Ezek a reaktorok általában folytonos, vagy recirkulációval ellátott szakaszos működésűek.

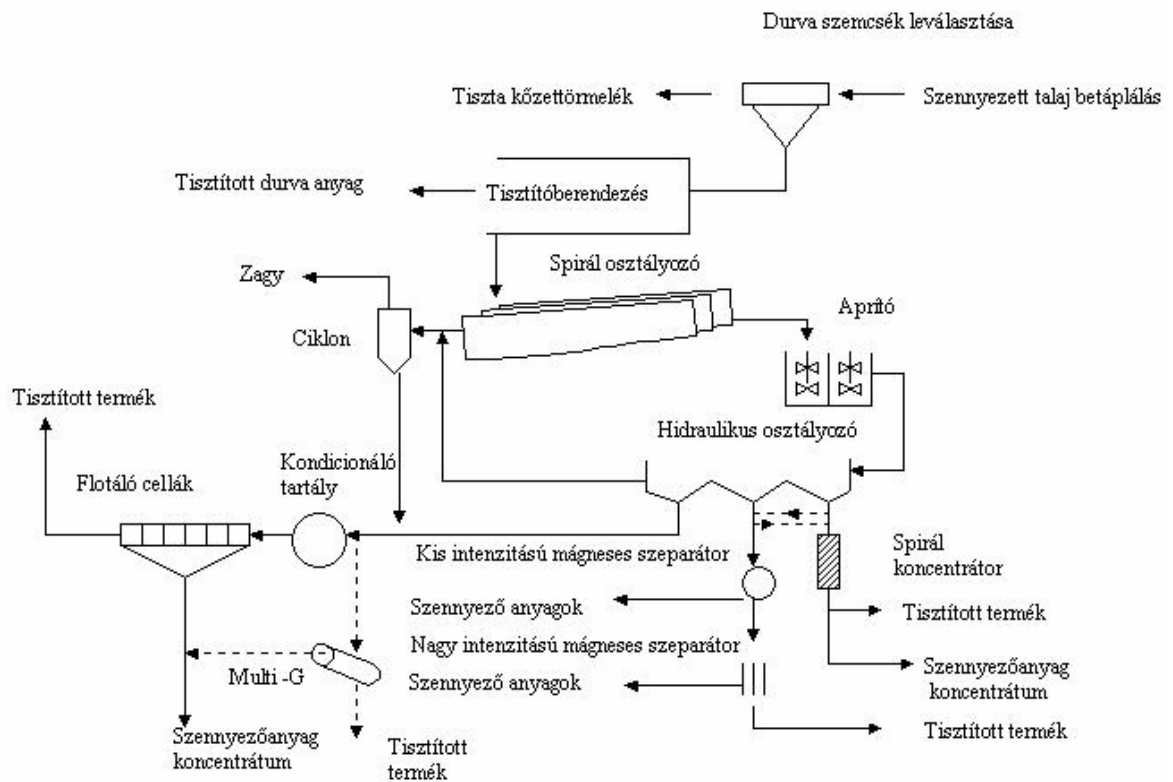
Ex situ talajvízkezelő reaktortípusok: azonosak a szennyvízkezelés reaktoraival, melyek állhatnak üleptőből, kevert reaktorokból, levegőztetőreaktorokból, maga a kezelés alapulhatnak fizikai-kémiai, biológiai vagy ezek kombinációját jelentő módszereken. Leggyakoribb biotechnológiák az eleveniszapos aerob szennyvízkezelés, a csepegőtestes szennyvízkezelés, az anoxikus eljárások, az anaerob biodegradáción alapuló rothasztási technológiák. A felszaporodott sejtömeg kezelésére további biotechnológiákat kell alkalmazni (aerob iszapstabilizálás, komposztálás, anaerob iszaprothasztás). Hasznosítható termékek is keletkezhetnek (biogáz)

Ex situ szilárd fázist vagy teljes talajt kezelő reaktorok háromfázisú vagy kétfázisú rendszerek lehetnek. A kétfázisúaknál is eltérő sűrűségű zagyokat kezelhetünk a sűrű zagyoktól, a vízhez hasonlóan kezelhető híg szuszpenzióig. A háromfázisú talajkezelő technológiák alapulhatnak fizikai, kémiai, termikus vagy biológiai folyamatokon, de alkalmazhatjuk ezek kombinációit is.

A fizikai-kémiai folyamatokon alapuló technológiák közül kiemeljük az ex situ talajmosást és az ex situ közepes hőmérsékletű termikus deszorpciót. A biotechnológiák között a leggyakoribbakat tárgyaljuk, így az intenzifikált biodegradáción alapuló vékony talajréteg agrotechnikai kezelését, prizmás kezelését, aerob és anaerob medencékben való kezelést valamint az iszapreaktorokat.

Szennyezett talaj ex situ kezelése talajkezelő üzemben zagy formájában

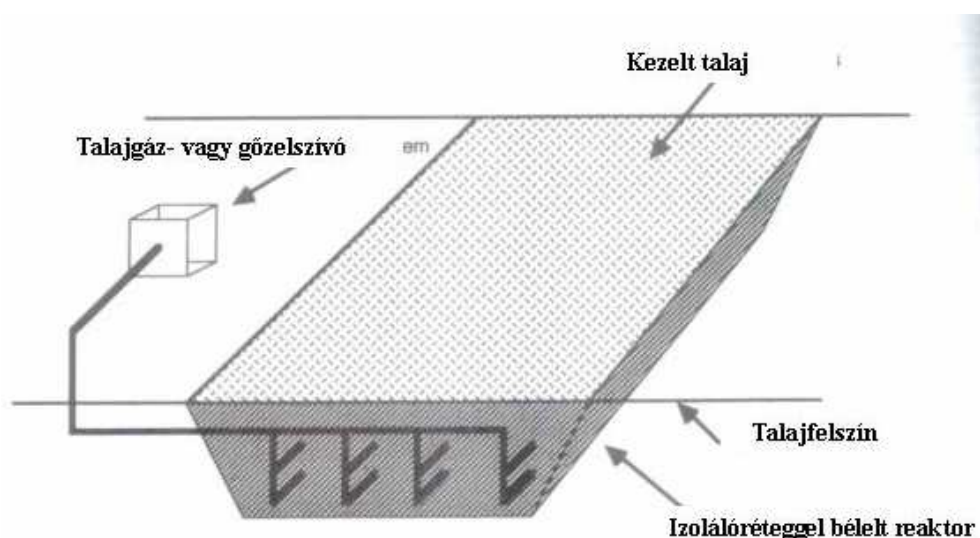
Szerves és/vagy szervesetlen anyaggal szennyezett talaj kezelésére egyaránt alkalmas lehet a talaj komplex vizes mosással kombinált kezelése. A talajból készült vizes szuszpenzióval műveletek sorozatát végezhetjük, ahogy azt a 19. ábra mutatja. Ezeket a műveletek tetszőleges kombinációban alkalmazhatjuk a talajtípus és a szennyezőanyag függvényében. A válogatás, osztályozás, szeparálás, ciklonnal, flotálással különböző sűrűségű szuszpenziókban történik, egyes kezelőreaktorokban kémiai reakciókat is lefolytathatunk a szennyezőanyag átalakítása vagy bontása érdekében. A menetközben keletkező tisztított frakciókat fokozatosan eltávolítjuk, víztelenítjük és ha lehet hasznosítjuk. A szennyezőanyag visszanyerésére is mód van.



19. ábra: Talaj ex situ komplex kezelése zagy formában

Aerob biológiai kezelés felül nyitott tartályreaktorban

A 20. ábra egy egyszerű geofóliával bélelt földmedencét ábrázol, melyben a szennyezett háromfázisú talaj biológiai kezelése folyik. A tartályban elhelyezett perforált csőrendszer segítségével mind a talajgáz- és gőz elszívása, mind pedig víz vagy vízben oldott anyagok bejuttatása megoldható. A csurgalékvíz gyűjtése és elvezetése is megoldható egy ilyen tartály megfelelő kialakításával. A tartályreaktor betonból is készülhet. A talaj viszonylag homogenizált állapotban kerül a reaktorba, később a talaj mozgására már nincs mód.



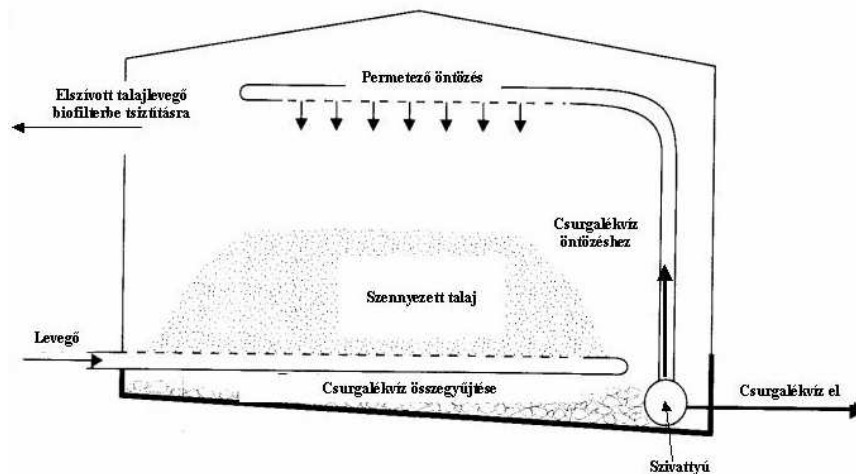
20. ábra: Háromfázisú talaj bioremediáció felül nyitott tartályreaktorban

Ennél a nyitott reaktortípusnál csupán a talaj felszíne érintkezik a környezettel, de amennyiben állandó levegőelszívást alkalmazunk, akkor a prizmából távozó gőzök mennyisége minimális. Ennél lényegesen nagyobb felületen érintkeznek a légköri levegővel a letakaratlan biológiai prizmák és a vékony rétegben szétterített és agrotechnikai eljárásokkal kezelt (szántás, boronálás) talajok.

Aerob vagy anaerob biológiai talajkezelés zárt reaktorokban

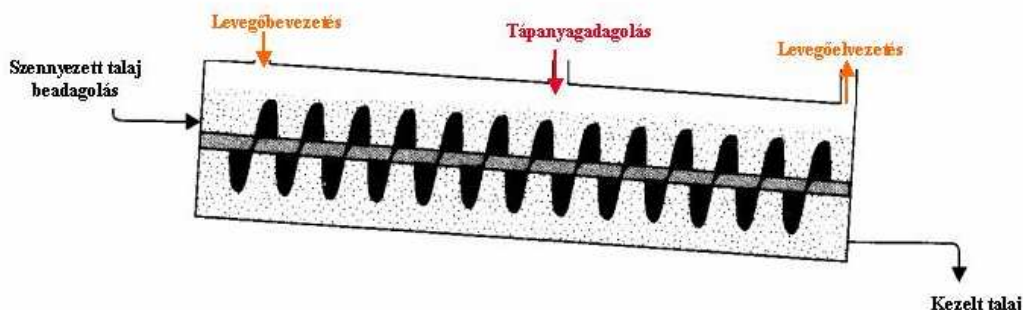
Fizikai-kémiai, biológiai vagy kombinált kezeléseket zárt tartályokban is végezhetünk. Ennek előnye, hogy a kibocsátás minimálisra csökkenthető, zagyok, iszapfázisú talajok és üledékek is kezelhetők benne, a technológiai paraméterek jobban kontrollálhatóak és szabályozhatóak, mint a félig nyitott vagy teljesen nyitott in situ kvázireaktorokban. A kezelendő közeg homogenizálási is csak technológia és energiabefektetés kérdése.

A 21. ábrán látható technológia általában épített (beton) tankreaktorokban kivitelezhető. Légnedves háromfázisú talaj vagy annál nagyobb nedvességtartalmú talaj kezelésére egyaránt alkalmas, mert a talaj vízmegkötő-képességén felüli pórusvízmennyiség elvezetése is meg van oldva az a csurgalékvíz-elvezető rendszer beépítésével. A kezelendő talajt homogenizálják és adalékokkal látják el, mielőtt a reaktorba halmozódnak.



21. ábra: Épített tankreaktor levegőztetéssel, csurgalékkontrollal

22.



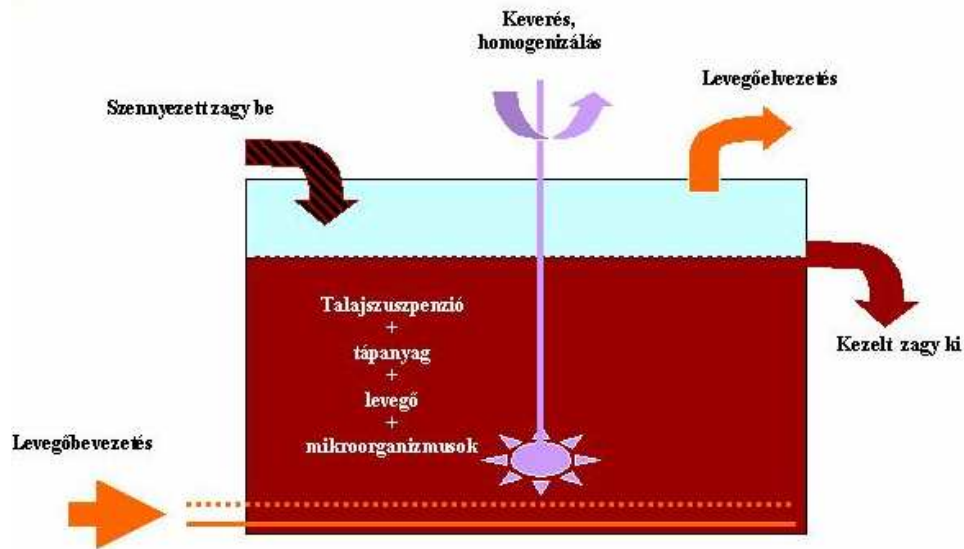
ábra:

Forgótárcsás csőreaktor folytonos biológiai vagy fizikai-kémiai talajkezeléshez

A fekvő csőreaktor (22. ábra) háromfázisú talaj biológiai vagy fizikai-kémiai kezelését teszi lehetővé. Az anyag haladása részben gravitációsan (döntött helyzet), de főleg a csigaszállítással történik. A biológiai folyamathoz szükséges adalékok és a tartózkodási idő tetszőlegesen változ-

tathatóak. A biológiai kezelés mellet (után) bármilyen fizikai-kémiai kezelést is végezhetünk ugyanebben a csigás csőreaktorban. A talaj nedvességtartalma csak bizonyos határok között növelhető, olyan sűrű zagyok kezelésére alkalmas, amelyeket képes a csigarendszer szállítani. Mind mobilizáláson, mind immobilizáláson alapuló technológiák vezetésre alkalmas.

Ha zagy formában kell kezelnünk a talajt (üledéket), akkor ún. iszapreaktort alkalmazunk (23. ábra). Ezek az iszapreaktorok a szennyvíztisztításban alkalmazott iszapkezelő berendezésekhez hasonlítanak, lehetőség van a benne kezelt szuszpenzió keverésére, levegőztetésére, tápanyagok, egyéb adalékok vagy mikroorganizmusok tetszőleges adagolására, homogén rendszert jelent, mind szakaszosan, mint folytonosan működtethető.



22. ábra: Aerob iszapreaktor

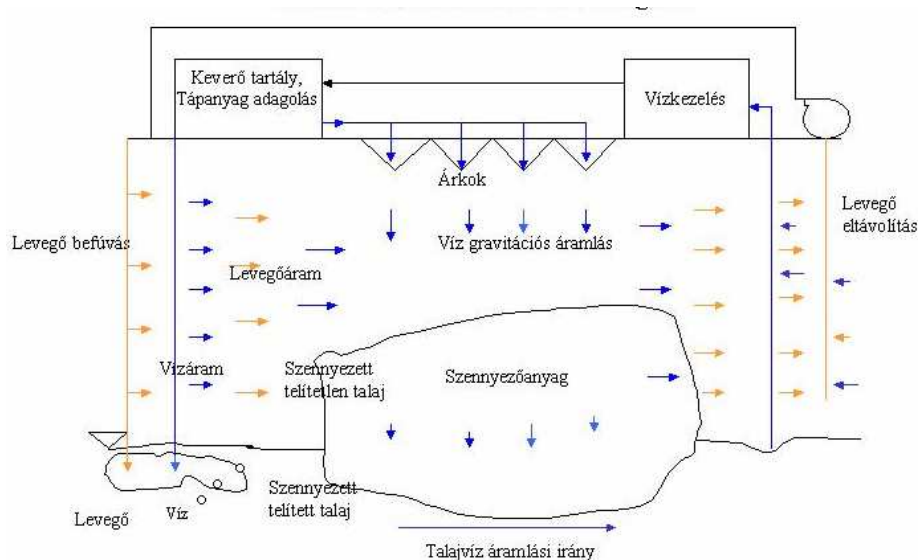
A 22. ábrán látható elrendezésű reaktor zagyok anaerob kezelésére is alkalmas, ilyenkor a zagy feletti teret természetesen nem levegő, hanem inert gáz vagy az anaerob folyamat terméke (metán) tölti ki. Egy ilyen reaktorba igény szerint tehetünk stabilizáló vagy mobilizáló adalékokat.

4.3. *In situ* kvázireaktorok

Az *in situ* technológiák közül néhány olyat mutatunk be, ahol nyilvánvaló a talajtérfogat reaktorként kezelése és egyúttal megmutathatjuk a háromfázisú és kétfázisú talaj kezelésében mutatkozó különbségeket, különös figyelmet fordítva az *in situ* talajvízkezelésre. bemutatjuk a biológiai kezeléssel kapcsolatban a talajba helyezhető legfontosabb műveleteket, a levegőztetést, a melegítés különböző módjait, az aerob vagy éppen anaerob kezelési lehetőségeket.

Az in situ talajkezelés általános sémája

A 23. ábrán egy olyan összefoglaló ábrát látunk, amelyen a talaj szilárd fázisának *in situ* biológiai kezelése mellett a talajlevegő és a talajvíz, tehát a mobilis talajfázisok összes mozgatási lehetőségét is feltüntetjük, melyek tetszőleges kombinációban alkalmazhatóak a talaj és a szennyezőanyag tulajdonságainak valamint a talajmikroflóra aktivitásának függvényében.



23. ábra: *In situ* talajkezelési lehetőségeket bemutató magyarázó ábra

A 23. ábrán több esetet sűrítettünk, hogy magyarázatot adjunk az *in situ* talajkezelés lényegére és reaktorként kezelésre. A vázlat olyan szennyezőanyag-elhelyezkedést mutat, amely mint a telített, mind a telítetlen zónát érinti, részben a háromfázisú, részben a kétfázisú talajban helyezkedik el. Ha teljes talajt kezelünk, akkor a talajvíz és a talajgáz kiszívására vagy recirkuláltására nincs szükség, tehát ezen az ábrán minden opcionális. Az *in situ* szilárd fázis kezeléshez tartozhat csak talajlevegő kiszívás, felszíni kezeléssel vagy anélkül, a felszíni levegő talajba juttatása történhet atmoszférikus nyomás mellett vagy túlnyomással, a telített zónába vagy a telítetlenbe. A talaj szilárd fázisának *in situ* kezeléséhez kapcsolódhat *ex situ* vízkezelés a levegő kezelés mellett vagy anélkül. A víz összegyűjtése drénrendszerrel vagy kutakkal történik, kiszívása általában szivattyúval. A kiszívott vizet a felszínen történt kezelés után visszajuttathatjuk a talajba, de el is tekinthetünk ettől. A visszajuttatás történhet a felszínről vagy sekély árkokból történő beszivárogtatással a telítetlen zónába, annak nedvességtartalom-pótlására vagy intenzívebb mosására, esetleg időszakos mosás célú elárasztására. A kezelt vizet közvetlenül a talajvízbe is visszajuttathatjuk, elsősorban a talajvízszint emelése és a depressziós kutak irányába történő áramlás provokálása céljából.

A talajvíz recirkulációja és ex situ kezelése

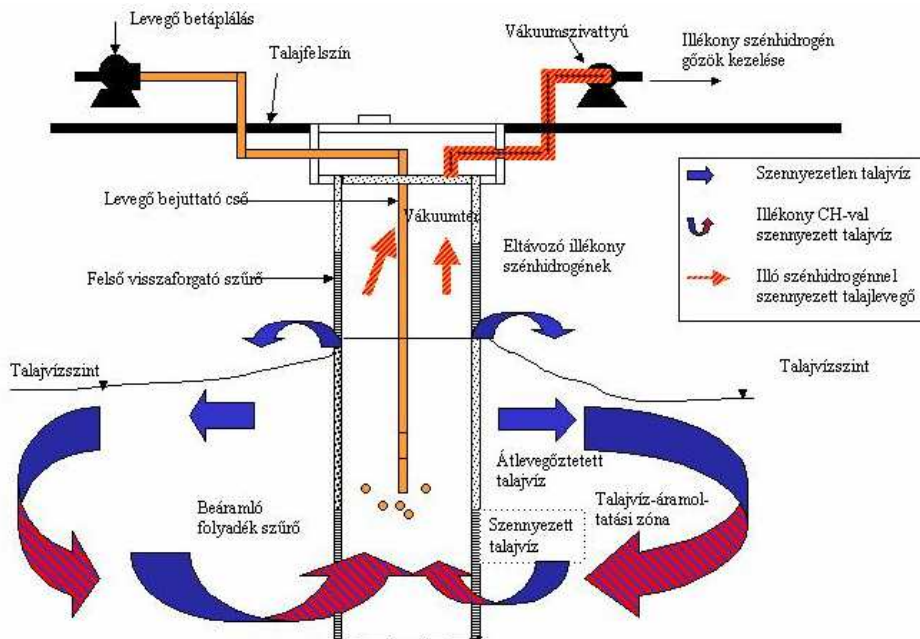
A talajvíz telített zónában történő recirkulációja egy olyan töltött reaktort eredményez, melyben a talajvíz folytonos biológiai kezelése a talajon kötött mikroorganizmusok segítségével folyik, ugyanakkor a szennyezett szilárd fázishoz kötött szennyezőanyagok folyamatos kimosását a víz végzi. A talajban folyó biológiai kezelés a felszínen folyó vízkezeléssel kombinálódik: mindkettő lehet biológiai, de gyakori, hogy az *ex situ* vízkezelés fizikai-kémiai.

Talajvíz in situ kezelése

A talajvíz *in situ* is kezelhető, tulajdonképpen a talaj szilárd fázisától függetlenül. Az *in situ* kezelés történhet kútban (kiszivattyúzás nélkül) vagy aktív résfalakkal. A kutas kezelés felszín alatti tankreaktornak tekinthető, az aktív résfal vízszintes átáramoltatással működő töltött oszlopnak vagy töltött csőreaktornak.

A 24. ábra a talajvízben oldott anyagok *in situ*, kútban történő kezelésére kifejlesztett módszert mutat. A konkrét példa gőzök kihajtását mutatja, de ugyanebben a kútban lehetséges bioló-

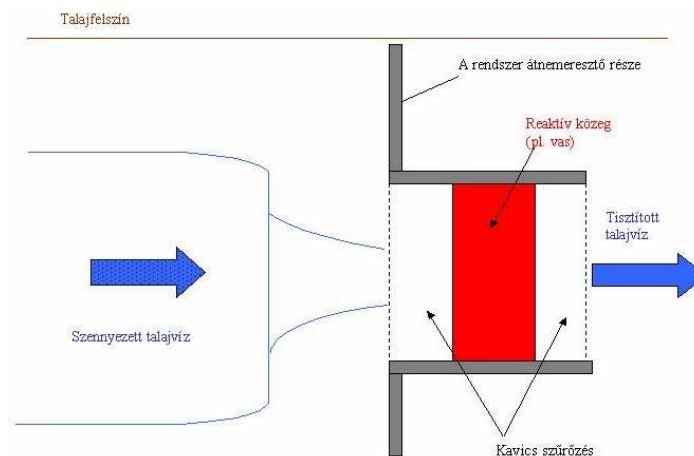
giai vagy kémiai kezelést is végezni, adalékanyagokat alkalmazni, megfelelő tartózkodási időt biztosítani, stb.



24. ábra: Talajvíz kezelése kútban: illékony szénhidrogének kihajtása sztrippeléssel

A talajvíznek a szilárd fázistól független, de a felszínre szivattyúzás nélküli kezelésének másik, napjainkban nagyon terjedő megoldása a felszín alá beépített aktív résfal, amely tulajdonképpen egy átfolyásos reaktor.

A 25. ábra egy, a talajfelszín alá beépített aktív résfal elrendezését mutatja. A talajvíz természetes áramlási viszonyait kihasználva, annak útjába helyezük el a szennyezőanyagra specifikus töltettel (adszorbens, kémiai reagens, redox-rendszer, biológiai szűrő, stb.) rendelkező résfalat.



25. ábra: Aktív résfal beépítése az áramló szennyezett talajvíz útjába

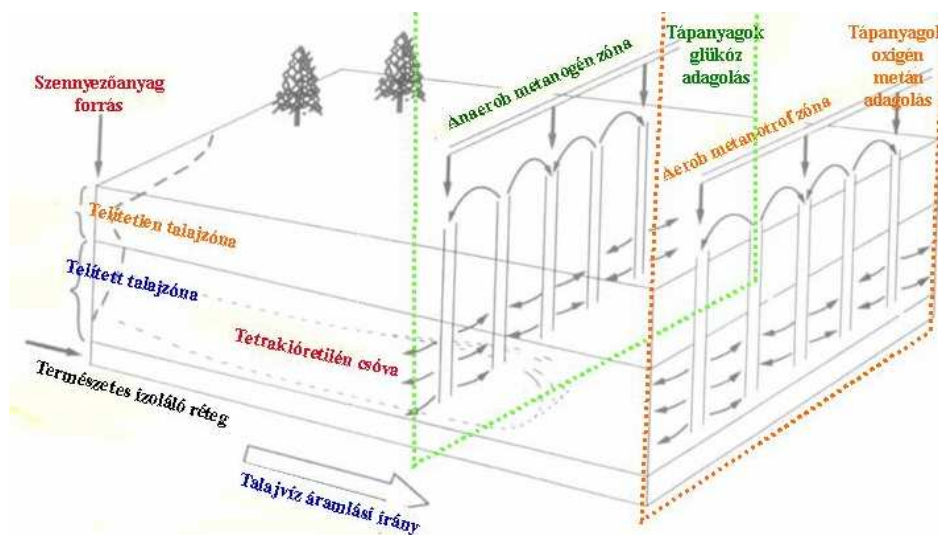
A résfalban vagy magában a kétfázisú talajban végbemenő biológiai folyamatok, elsősorban a biodegradáció, ha csak nem levegőztetjük intenzíven a telítetlen talajt, mindig csökkent redoxpotenciálon mennek végbe: az aerob légzésre jellemző + 0,8 V redoxpotenciálhoz képest kb. + 0,4 V értéken folyik a nitrátlégzés, még kisebbben a szulfátlégzés a karbonátlégzés, pedig

negatív redoxpotenciálon. A két- és háromfázisú talaj határán, ahol a víznél könnyebb szénhidrogén típusú szennyezőanyagok általában elhelyezkednek, a nitrátlégzés dominál. Ezért, ha a talajvízben vagy a kétfázisú talajban folyó (természetesen megindult) biodegradációt szeretnénk intenzifikálni, azt nitrát adagolásával és kiegyensúlyozott tápanyagellátottság biztosításával érhetjük el. Ezt a biotechnológiát is úgy lehet optimumon vezetni, ha folyamatosan mérjük a talajvíz nitrát- és tápanyagtartalmát, a pH-t és a redoxpotenciált, valamint a biológiai bontás indikátorait. A folyamatos technológiamonitoring teszi lehetővé a technológia szabályozását. Akár automatikus szabályozási megoldások is beépíthetőek.

Gyakori, hogy nagyobb mennyiségű kőolajszármazék lencse formájában úszik a talajvíz felületén. Ezen lencsék biodegradációja azért nagyon lassú, mert igen kicsit az olaj-víz határfelület. Ezek remediációját kétféleképpen lehet meggyorsítani (azon kívül, hogy kiszívjuk a lencse fő tömegét): kontrollált függőleges vagy vízszintes irányú elosztatással, hogy minél nagyobb legyen a reaktív felület. A kontroll két dologra terjedjen ki: valóban folyik-e a biodegradáció, nem veszélyeztet-e vízbázist vagy felszíni vizet a szénhidrogén szétterjedése. A függőleges irányú „szétkenést” víznyerőkutak szívásával váltakozó injektálással érhetjük el, a vízszintes elosztatás viszont a talajvízáramlás szívott kutak segítségével történő irányított áramoltatással. Ilyen technológia alkalmazásakor a talaj szilárd részét végtelen töltött reaktornak (adszorpciós és biológiai) tekintjük, és kihasználjuk a talaj szorpciós kapacitását, a talajmikroflóra végtelen adaptációs és biodegradációs kapacitását és regenerálódó képességét.

Töblépcsős in situ kvázireaktor

Az *in situ* kezelt talajtér fogat reaktorként kezelésének legszebb példái az *in situ* konstruált töblépcsős vagy kaszkád eljárások. Itt aerob és anaerob stabilizációs vagy biodegradációs lépéseket köthetünk össze. Ezek közül egyet mutatunk be, a perklóretilén *in situ* biodegradációjára kidolgozott kétlépcsős technológia: egy anaerob biológiai lépést egy aerob lépés követ, úgy is felfoghatjuk, hogy egy anaerob rektorral sorbakötöttünk egy aerobot.



26. ábra: Kétfázisú *in situ* bioremediáció a telített talajzónában: tetraklóretilén anaerob degradációját követő aerob lépés

5. Ex situ és in situ remediáció reaktorszemléletű összehasonlítása

Az összehasonlítás során figyelembe vesszük a reaktor, illetve a konkrét határokkal (falakkal) nem rendelkező kvázireaktor felépítéséből, elhelyezkedéséből következő technológiai különbségeket és kockázatokat. A különbségek feltérképezése és az okok megértése után nyilvánvalóvá válik, hogy a technológiai következmények és környezeti kockázatok sokkal inkább függenek a szennyezőanyag fizikai-kémiai tulajdonságaitól, mintsem a technológia ex situ / in situ voltából. További, kibocsátásra, reaktortípusra vonatkozó információkra van szükség a kockázat megítéléséhez, hiszen az ex situ kezelés általában nem jelent zárt reaktort, sok esetben az ex situ technológia kockázata összehasonlítható az in situéval, amely, mint tudjuk közvetlenül a környezet részének kezelését jelenti.

3. táblázat: Ex situ és in situ talajremediáció reaktorszemléletű összehasonlítása

Reaktor tulajdonság	Ex situ zárt reaktor	Ex situ nyitott reaktor	In situ felszíni talajréteg	In situ mélyebb talajréteg	In situ talajvíz, ill. telített talaj
Határok	Konstruált vagy termész. határok	Konstruált / természetes határok / felülről nincs fizikai határolás	Természetes határok / nincs fizikai határolás	Természetes határok / nincs fizikai határolás	Konstruált (rézfal) / term. határok / nincs fizikai határolás
Nyitottság	Zárt	Félig nyitott, nyitott,	Nyitott, félig nyitott, zárt	Nyitott, félig nyitott, zárt	Nyitott, félig nyitott, zárt
Kezelt térfogat	Fizikai határokon belüli térfogat	Fizikai határokon belüli térfogat	Műveletek hatótávolságán belüli térfogat	Műveletek hatótávolságán belüli térfogat	Műveletek hatótávolságán belüli / rézfalon belüli tf.
Érintkező környezeti elemek	Nincs	Atmoszféra, talajfelület (talajvíz)	Atmoszféra, talajvíz, rétegvíz, környező talaj	Talajvíz, rétegvíz, környező talaj	Talajvíz, rétegvíz, környező talaj
Kezelhető fázisok	L, V, Z, 2T, 3T	V, Z, 2T, 3T	L, 3T	L, V, 3T	V, 2T
Anyagkiáramlás módja	Kontrollált	Gázok és gőzök atmoszférába Csurgalékvízzel felszíni vízbe, talajvízbe, talajba Szilárd formában: erózió, defláció	Gázok és gőzök atmoszférába / talajlevegőbe Talajvízbe, azzal közlekedő felszíni vízbe Szilárd formában: erózió, defláció	Gázok és gőzök talajlevegőbe Talajvízbe, azzal közlekedő felszíni vízbe	Gázok és gőzök talajlevegőbe Talajvízbe, azzal közlekedő felszíni vízbe
Homogenitás	Homogén: L V Z T Heterogén: T	Homogén: LVZT Heterogén: T	Kvázi homogén: L V Heterogén: 3T	Kvázi homogén: L V Heterogén: 3T	Kvázi homogén: víz Heterogén: V 2T
Teljes talaj heterogenitása	Homogén zagy Teljes talaj: külső körülményektől szennyezőanyag eloszlástól függő	Teljes talaj: külső körülményektől és szennyezőanyag eloszlástól függő	Hidrogeológiai és környezeti paraméterektől függő Szennyezőanyag eloszlástól függő	Hidrogeológiai és környezeti paraméterektől függő Szennyezőanyag eloszlástól függő	Hidrogeológiai és környezeti paraméterektől függő Szennyezőanyag eloszlástól függő
Elrendezés	Egylépcsős: V TZ Többlépcsős: V Z Kaszád: V Z	Egylépcsős: V TZ Többlépcsős: V Z Kaszád: V Z	Egylépcsős: T	Egylépcsős: T	Egylépcsős: V T Többlépcsős: V Kaszád: V
Koncentráció gradiens szerinti	Homogén szakaszos tankreaktor Heterogén szakaszos tankreaktor Homogén tank recirkulációval Heterogén tank	Homogén szakaszos tankreaktor Heterogén szakaszos tankreaktor Homogén tank recirkulációval Heterogén tank	Heterogén szakaszos tankreaktor Heterogén tank recirkulációval L	Heterogén szakaszos tankreaktor Heterogén tank recirkulációval L	Heterogén szakaszos tankreaktor Heterogén tank recirkulációval LV

	recirkulációval Folyt. homogén	recirkulációval Folyt. homogén			
Levegőztetés	Szellőztetés: szí- vással/nyomással Injektálás Kémiai	Szellőztetés: szí- vással/nyomással Injektálás Kémiai	Szellőztetés: szí- vással/nyomással Injektálás	Szellőztetés: szí- vással/nyomással Injektálás	Injektálás Kémiai
Redoxpotenciál	Aerob Anoxikus Anaerob	Aerob Anoxiku	Aerob Anoxikus	Aerob Anoxikus	Aerob Anoxikus Anaerob
Nedvesség-tartalom	3T: beszivárogtatás, injektálás, elárasztás Kétfázisú: - Zagy: -	3T: permetezés, beszivárogtatás, injektálás, időszaki elárasztás Kétfázisú: - Zagy: -	3T: permetezés, beszivárogtatás, injektálás, időszaki elárasztás	3T: permetezés, beszivárogtatás, injektálás, időszaki elárasztás	2T: nem szükséges Vízszintemelés
Adalékok	Homogén reaktorba: vízdoldható, szilárd Heterogénbe: vízdoldható	Homogén reaktorba: vízdoldható, szilárd Heterogénbe: vízdoldható	Vízdoldható	Vízdoldható	Vízdoldható
Elvétel	Talajlevegő Talajnedvesség Talajvíz Zagy Szennyezőanyag	Talajlevegő Talajnedvesség Talajvíz Zagy Szennyezőanyag	Talajlevegő Talajnedvesség Talajvíz Szennyezőanyag	Talajlevegő Talajnedvesség Talajvíz Szennyezőanyag	Talajvíz Szennyezőanyag
Recirkuláció	Talajlevegő Talajvíz Zagy	Talajlevegő Talajvíz Zagy	Talajlevegő	Talajlevegő Talajvíz	Talajvíz
Mikroflóra	Aerob: V 3T Fakultatív anaerob: V T Z Anaerob: V 2T Z	Aerob: V 3T Fakultatív anaerob: V T Z Anaerob: V 2T Z	Aerob: 3T Fakultatív anaerob: V 2T	(Aerob): 3T Fakultatív anaerob: V 2T	Fakultatív anaerob V 2T Anaerob: V 2T
Mikroflóra módosítása	Technológiai paraméterekkel Oltóanyaggal	Technológiai paraméterekkel Oltóanyaggal	Technológiai paraméterekkel Oltóanyaggal	Technológiai paraméterekkel Oltóanyaggal	Technológiai paraméterekkel Oltóanyaggal
Evolúció	Módosított Provokált	Módosított Provokált	Saját Módosított Provokált	Saját Módosított Provokált	Saját Módosított Provokált
Revitalizálás	Spontán Mesterséges	Spontán Mesterséges	Spontán Mesterséges	Spontán Mesterséges	Spontán Mesterséges
Biol. hozzáférhetőség	Adagolás reaktorba	Adagolás reaktorba	Injektálás talajba Elárasztással	Injektálás talajba elárasztással	Injektálás talajvízbe
Monitoring	Talajlevegő Talajnedvesség/víz Teljes talaj	Talajlevegő Talajnedvesség/víz Teljes talaj	Talajlevegő Talajnedvesség/víz (Teljes talaj)	Talajlevegő Talajnedvesség/víz (Teljes talaj)	Talajnedvesség/víz (Teljes talaj)
Szabályozás	L, V, Z, T alapján	L, V, Z, T alapján	L, V alapján	L, V alapján	L, V alapján
Utó-monitoring	Minőségellenőrzés	Minőségellenőrzés	Minőségellenőrzés Környezet-monitoring	Minőségellenőrzés Környezet-monitoring	Minőségellenőrzés Környezet-monitoring

L: levegő

V: víz

T: talaj

Z: zagy

2T: kétfázisú talaj

3T: háromfázisú talaj

6. Monitoring

A talaj felmérése, a talajban lejátszódó folyamatok megfigyelése és időbeni követése a tudomány egyik nagy feladata. Ma még a mintavétellel és a fizikai-kémiai vizsgálati módszerekkel is

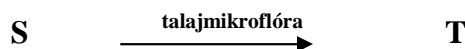
problémák vannak, nincs egységes metodika. A biológiai állapot, a szennyezőanyagok hatásai, a hozzáférhetőség, a kockázatokat és a technológiaváltoztatást megalapozó vizsgálatok pedig – sajnos tagadhatatlan, – gyerekcipőben járnak. Európai projektek foglalkoznak a talaj, mint környezeti elem monitorozásával, a remediációs technológiák követésére pedig egyre többen ajánlanak integrált metodikákat. Az OM támogatással és BME közreműködéssel született meg a TaljTesztelőTriád elnevezésű integrált metodika, melynek a talajremediáció, elsősorban a bioremediáció követése is részét képezi.

Nem csak a metodikák nincsenek kifejlesztve, de a mérési eredmények értékelése és interpretálása sem. Erre született javaslat és a gyakorlatban is kipróbált és bizonyított integrált eljárás lényege, hogy a fizikai-kémiai analitikai eljárások mellé biológiai és környezettoxikológiai eljárásokat is alkalmazunk.

Ex situ talajremediációnál kisebb problémával állunk szemben, hiszen a többé-kevésbé homogén talajt tartalmazó reaktor hozzáférhető, abból a mintavétel könnyűszerrel megoldható, ritkán követelmény a zavartalan szilárd fázis megmaradása. Tehát megfelelően átgondolt, a heterogenitásokat, gradienseket is figyelembe vevő mintavételi terv jó kilátásokkal kecsegtet, a technológia követése mind a gáz, mint a talajnedvesség vagy talajvíz, mind pedig a teljes talaj elemzésén keresztül megoldható, feltéve, hogy ismerjük és alkalmazzuk a modern biológiai és környezettoxikológiai tesztmódszereket.

In situ remediációnál viszont két alapvető nehézségbe ütközünk, ha teljes talajból akarunk mintát venni. 1. A talaj mag és a szennyezőanyag eloszlása is heterogén. Ezek a térbeli heterogenitások sokszorosán felülmúlhatják az időbeni szennyezőanyag csökkenést. 2. Gyakori, hogy a szilárd fázis zavartalansága mellett szeretnénk dolgozni a talajlevegő és talajvíz áramlási viszonyainak beállítása után. Magminta vétele fúrással, a talajlevegő és víz áramlási viszonyainak megváltozásával jár. *In situ* talajremediáció követésére tehát célszerű a mobilis talajfázisok, a talajlevegő, a talajnedvesség és/vagy a talajvíz mintázása és analízise. A problémát ebben a koncepcióban az jelenti, hogy a levegő és víz adataiból kell következtetnünk a talajban lejátszódó mikrobiológiai folyamatokra. Ez akkor lehetséges, ha ismerjük a „cell factory” működését, a mérhető paraméterek jelentését. Azzal is tisztában kell lennünk, hogy a mozdítható talajfázisok a teljes kezelt térfogat átlagát reprezentálják, tehát a belső heterogenitásokra nem kapunk választ, azokat nem tudjuk követni.

A talaj bioremediációjának követésére, más biotechnológiák követésére az átalakító tevékenység alapján a következő lehetőségek adódnak: az átalakítás lényege, hogy a szennyezőanyagból, mely szubsztrátként hasznosul a mikroorganizmusok ártalmatlan terméket állítanak elő.



Fenti egyenlet alapján a biotechnológiai folyamatok követésére alkalmas a szubsztrát fogyasztásának, a termék keletkezésének vagy, ha létezik a köztitermék keletkezésének kimutatása. Harmadik lehetőségünk magának a mikroflórának a monitorozása. Monitorozhatjuk a mikroflóra egészét fiziológiai jellemzőjük, általánosan elterjed enzimek (légzési lánc enzimek, denitrifikáció, nitrogénfixálás, cellulázaktivitás alapján) aktivitása alapján vagy valamilyen specifikus bontó- vagy tűrőképességgel rendelkező indikátorfaj mennyiségének követése révén. A végpont ilyenkor lehet az indikátorfaj jellemző génje, enzime vagy egyszerűen csak elektív-, szelektív- vagy differenciáló táptalajon való növekedése.

Talajremediációval kapcsolatban alkalmazható mérési végpontok az alábbiak:

Szubsztrátfogyás oldalról:

Talaj és/vagy talajvíz extrahálható szervesanyag tartalma (C-forrás)

Talaj és/vagy talajvíz szennyezőanyagtartalma (C-forrás)

Talaj és/vagy talajvíz nitrogén és foszfortartalma (N- és P-forrás)

Oxigénforrás fogyása (légköri O₂, NO₃, SO₄, Fe³⁺)

Termékképzés oldalról:

A biodegradáció közti- és végtermékei, (NO₂, HCl, stb.)

beleértve a mineralizáció végtermékeit (CO₂, NH₄²⁺, stb.)

Átalakítást végző mikroorganizmusok oldaláról:

Sejtkoncentráció (talaj összes sejszáma: (aerob baktériumok, gombák, stb.)

Specifikus bontóképességű sejtek koncentrációja (szénhidrogénbontó, PAH-bontó, stb.)

Speciális tűrőképességgel rendelkező mikroorganizmusok száma (fémtűrők)

Genetikai markerek (indikátorgének)

Biokémiai markerek (specifikus tulajdonságért felelős enzimek)

Szabályozás

A viszonylag homogén mobilis talajfázisokból származó mintákban kimutathatjuk a bontás végtermékeit vagy a bontatlan maradékot, a tápanyag és levegőellátottságot, a hőmérsékletet és a nedvességtartalmat. Tehát a mért paraméterek alapján szabályozni is tudunk, a kívánatos értéken tudjuk tartani a technológia körülményeket, biztosítani a talajmikroorganizmusok számára szükséges optimumot. A kimutatható termékek közül az illóak vagy vízzoldhatóak megfelelőek, amelyek megoszlassal bekerülnek a mobilis talajfázisokba, a szilárd talajfázishoz kötött szennyezőanyagok vagy termékek csak talajmintavétel után elemezhetőek és pontatlan eredményt adnak, a hely szerinti heterogenitás sokszorosan meghaladhatja az időbeli változások eredményét.

Utómonitoring

Ex situ talajremediációnál az utómonitoring általában befejeződik a kezelt talaj minősítésével. Környezetmonitoringra csak akkor van szükség, ha a talaj kezelése után is nagy kockázattal rendelkezik, mégis kihelyezik a környezetbe. A minősítéshez integrált metodika (fizikai-kémiai + biológiai-környezettóxicológiai tesztelés) szükséges és ismerni kell a talaj jövőbeni használatát, hogy az azzal kapcsolatos megengedhető kockázathoz hasonlíthassuk az eredményeket. Kevésbé, in situ kezelést követően szigorúbb követelmények lépnek fel, mert nem csak a kezelt talajtérfogatoknak kell megfelelnie a használat minőségi követelményeinek, hanem az egész területnek, a kezelt talajtérfogatot körülvevő területnek, az ottani környezeti elemeknek. Pontosan azért, mert nem látunk tökéletesen bele a kezelt talajtérfogatok fekete dobozába, nem tudunk minden kilogramm talajrészletet egyenként megvizsgálni, csak a hosszú időn keresztül bizonyított negatív kibocsátás bizonyíthatja a terület ártalmatlan voltát.

7. Fémek immobilizációja szennyezett talajban

Az ember okozta szennyezések során a talajokba került toxikus fémek világszerte problémát okoznak, hiszen a talajból a különböző transzport és expozíciós útvonalakon keresztül veszélyeztetik az ökoszisztémát és az embert. Bányászati tevékenység által toxikus fémekkel szennyezett területek remediálása még nem történt meg, tehát hatékonyan működő technológiák kifejlesztésére még van szükség. Ezeknek a területeknek a remediálása szerepel a Kármentesítési Programban, melyhez kapcsolódik az én munkám is.

Fémekkel szennyezett talajok esetében a leggyakoribb kockázatcsökkentő eljárás a talajcsere és az izoláció. Ezeken kívül még néhány, kevésbé hatékony fizikai-kémiai technológia terjedt el, mint a talajfrakcionálás és mosás, valamint a vitrifikáció. Ezek azonban költségesek, kedvezőtlen hatásúak magára a talajra, és legtöbbjük csak pontforrásokra alkalmazható. Ezzel szemben nagy területre kiterjedő, diffúz szennyeződések környezeti kockázatának csökkentésére jelentős előnyökkel bírnak a bioremediációs technológiák, melyek közül kiemelkedik a fitoremediáció, azaz a növényekkel történő kockázatcsökkentés.

A fitoremediáció megvalósítására alapvetően két megközelítésmód létezik: fitoextrakció során a fémeket nagy mennyiségben a föld feletti részeiben akkumulálni képes növényekkel kivonják a fémeket a talajból, míg a fitostabilizáció esetén a szennyezőanyag mobilitásának csökkentése a cél. A növénytakaró csökkenti a fémek kioldódását, a felszíni porzást, illetve az eróziót, tehát a fémek valamennyi útvonalon történő transzportját. A fémek bekerülését a táplálékláncba úgy csökkentik, hogy olyan növényeket alkalmaznak, amelyek kis mennyiségű fémot szállítanak át a gyökereikből a föld feletti részekbe. A fitostabilizációt célszerű kémiai stabilizálással kombinálni, ezért fitostabilizáció során a talajhoz stabilizálószer adnak, amely a talajban csökkenti a fémek mozgékonyágát.

A megfelelő stabilizálószer kiválasztása fontos része a sikeres kémiaival kombinált fitostabilizáció végrehajtásának, hiszen a jó stabilizálószer csökkenti a toxikus fémek biológiai hozzáférhetőségét, ezáltal a terület környezeti kockázatát mérsékeli és elősegíti a növénytakaró meglepedését.

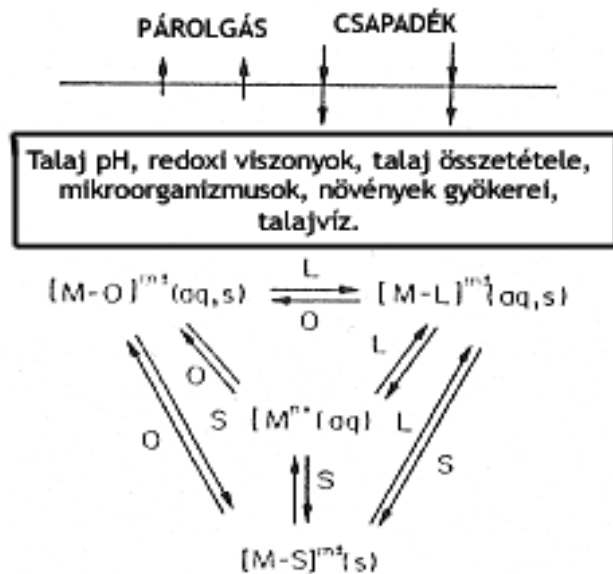
7.1. Irodalmi áttekintés a toxikus fémekkel szennyezett talajról

Toxikus fémek a talajban

Toxikus fémek alatt azokat a fémeket vagy félfémeket értjük, amelyek biológiai hatása bizonyos koncentráció tartományban, illetve afölött negatív az élőlények számára. A nehézfémek mindegyike toxikus fém. Kémiai értelemben nehézfémeknek azokat a fémeket nevezzük, amelyeknek sűrűsége 5 g/cm^3 -nél, rendszáma 20-nál nagyobb. A köznapi szóhasználatban a nehézfém és toxikus fém fogalmat szinonimaként használják.

A fémek **természetes** komponensként is jelen vannak a talajban és vízben. A mállási folyamatok során a kőzetekben kötött fémek felszabadulnak, és a talaj szilárd vagy vizes fázisába kerülnek. A fémek a talaj szilárd fázisában szilikátok rácsalkotójaként, csapadékként, kolloidok felületén adszorbeálódva vagy kicserélhető ionként vannak jelen. A vizes fázisban szabad hidratált ionként, vízdoldható szerves vagy szervetlen komplexben, valamint ion-asszociációkban fordulnak elő.

A fémformák a talajban egymással dinamikus egyensúlyban vannak, egymásba átalakulnak. A fémek általános körforgalma 7.1. ábrán látható.



7.1. ábra: A fémek körforgalma [Brümmer, 1986]

M-L: szervetlen fémkomplex, M-O: szerves fémkomplex, M-S szorbeált fém
 aq: oldott, s: szilárd

Egyes talajtípusokban a természetes fémtartalom igen magas lehet, gyakoribb azonban, hogy a talajok természetes fémtartalma emberi tevékenység (antropogén hatás) következtében emelkedik meg.

A fosszilis energiahordozók (szén, olaj) eltüzeléséből, az ipari létesítmények emissziójából, a közlekedés légszennyezéséből jelentős mennyiségű toxikus fém kerülhet az atmoszférába, melyek egy része a talajra vagy a növényekre ülepedik ki. Fémszennyeződés alakulhat ki a bányák (pl. meddőhányó) és fémfeldolgozó üzemek, kohók környezetében, valamint ipari és kommunális hulladékok gondatlan kezelése, elhelyezése miatt. A mezőgazdasági termelés során a műtrágyák (elsősorban foszfátok), talajjavító anyagok (mész), peszticidek felhasználásával, a szerves trágyák, hígtrágyák, szennyvíziszapok elhelyezésével, szennyezett öntözővízzel kerülhetnek nehézfémek a termőtalajokba.

A toxikus fémek biológiai hozzáférhetősége a talajban

A talaj és földtani közegek nehézfém-tartalmára a 10/2000 (VI.2.) KÖM-EÜM-FVM-KHVM együttes rendelete a következő határértékeket adja:

7.1. Táblázat: **Határértékek és háttérkoncentráció-értékek földtani közegre**

Fémek (összes kioldható) és Arzén						
	A	B	C1	C2	C3	K
Króm összes	30	100	150	400	800	K2
Króm VI	k	1	2,5	5	10	K1
Kobalt	15	30	100	200	300	K2
Nikkel	25	40	150	200	250	K2
Réz	30	100	200	300	400	K2
Cink	100	250	500	1000	2000	K2
Arzén	10	15	30	40	60	K1
Molibdén	3	10	20	50	100	K2
Kadmium	0,5	1	2	5	10	K1
Űn	5	30	50	100	300	K2
Bárium	150	250	300	500	700	K2
Higany	0,15	0,5	1	3	10	K1
Ólom	25	100	150	500	600	K2

Mértékegység: mg/kg szárazanyag

A: háttérkoncentráció,

B: szennyezettségi határérték,

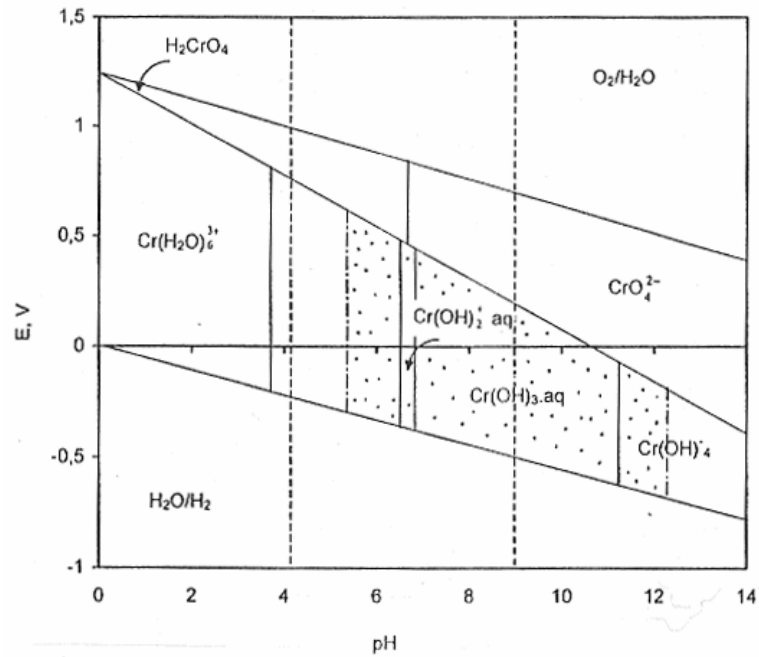
C: intézkedési határérték (C1 - fokozottan érzékeny területeken; C2 - érzékeny területeken, C3 - kevésbé érzékeny területeken),

K: a szennyező anyag kockázati minősítése (K1 - fokozottan kockázatos; K2 - kockázatos).

Egy nehézfém kockázatát azonban a talajban nem a teljes koncentráció, hanem a fém könnyen oldódó, **mozgékony** részaránya határozza meg, mert ez a **fémforma** képes eljutni a talajvízbe, és ezt képesek felvenni az élő szervezetek, mindenekelőtt a növények. A **biológiai hozzáférhetőség**, azaz a növények általi felvétel a talajban lévő körülmények mellett függ magától a növényi (vagy állati) szervezettől is. A fémek mobilitása és biológiai hozzáférhetősége a talaj következő tulajdonságaitól függ:

- A talaj összetétele
- A talaj pH
- A talaj ioncserélő képessége
- A talaj szerves anyag tartalma
- Redoxviszonyok a talajban
- A talajban lévő egyéb (fém)ionok

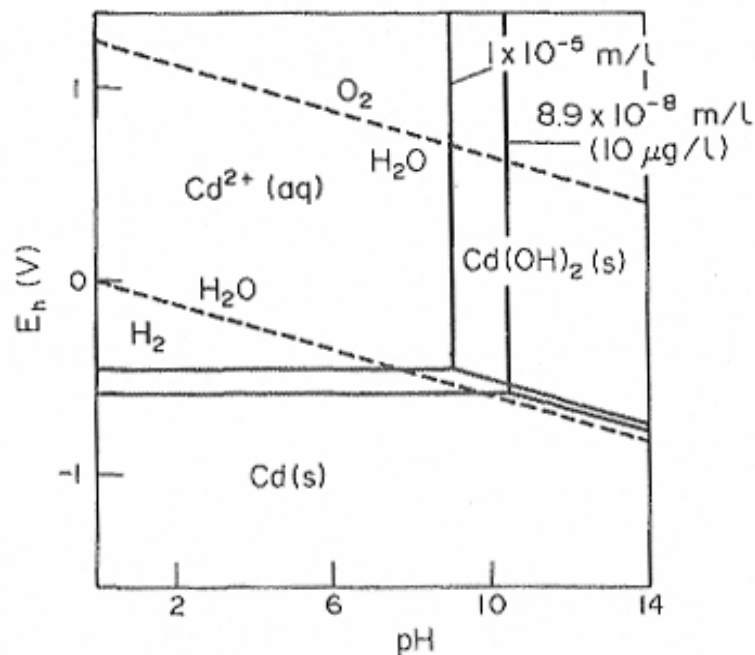
A fémek megjelenési formái nem állandóak, hanem a talaj összetételétől, pH-jától, redoxviszonyaitól (E_H) függően megváltozhatnak. Azt, hogy adott körülmények között a fémnek melyik formája dominál a **pH- E_H diagram**ról lehet leolvasni. Példaként a króm és a kadmium pH- E_H diagramját mutatom be. A **krómnál** különösen fontos, hogy adott körülmények között milyen oxidációs állapotban van jelen, mivel az élőlények számára elsősorban a +VI-os oxidációs állapotú krómvegyületek mérgezőek.



7.2. ábra: A Cr(III) és a Cr(IV) megjelenési formái a pH– E_H függvényében híg vizes oldatban, amelyben H_2O -n és OH^- -ionon kívül más komplexképző nincs jelen (Pourbaix diagram)

A két szaggatott függőleges vonal a víz természetes környezeti pH tartományát, a közötté lévő terület pedig a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ szilárd fázis stabilitási mezejét jelöli 10^{-6} M összes krómtartalom esetén [Römpp, 1960].

A **kadmium** relatíve mozgékony elem, mely erősen toxikus a növényi és állati (emberi) szervezetek számára, így kiemelten fontos, hogy mozgékonyasága melyik pH– E_H tartományban kicsi.



7.3. ábra: A Cd/ H_2O rendszer pH– E_H diagramja

A diagramról látszik, hogy a túlsúlyban lévő forma a Cd^{2+} , még 8–9-es pH-n is. A két szaggatott vonal közötti terület a víz stabilitási tartománya [Fergusson, 1990].

Az elemek mozgékonyasága a talajban kulcsfontosságú tulajdonság, amelyet tehát a pH és az oxidációs viszonyok jelentősen befolyásolnak. A fémek mobilitásának sorrendje Kabata-Pendias és Kabata [1984] szerint a következőképpen alakul: $\text{Se}, \text{Hg} > \text{Cd}, \text{As}, \text{Tl(I)} > \text{Sb}, \text{Tl}, \text{Bi}, \text{Te}, \text{In}, \text{Pb}$. **Savas** talajokban a **Se** és a **Hg** mozgékonyasága relatíve nagy, az **As** és a **Cd** közepesen, az **Pb, Bi, Sb, Tl** kis mértékben mobilis. A **Te** mozgékonyasága nagyon kicsi. **Semlegestől lúgos** talajokban a **Se** mozgékonyasága nagyon nagy, az **As** és a **Cd** közepesen, az **Pb, Bi, Sb, Tl, In** kis mértékben mobilis. A **Te** és a **Hg** mozgékonyasága nagyon kicsi.

Fuller [1977] szerint **savas** talajokban (pH=4,6–6,6) a **Cd, Hg, Ni** és **Zn** relatív mobilis, az **As, Be** és **Cr** közepesen, a **Cu, Pb** és **Se** kevésbé mozgékony. **Semlegestől lúgos** (pH=6,7–7,8) talajokban az **As** és a **Cr** relatív mobilis, a **Be, Cd, Hg** és **Zn** közepesen, a **Cu, Pb** és **Ni** kevésbé mozgékony.

A fémek mozgékonyasága általában csökken a növekvő pH-val. A kivételek az **As**, a **Mo**, a **Se**, és a **Cr** néhány vegyértékállapota, amelyek lúgos vagy meszes körülmények között mobilisabbak.

Redukáló körülmények között **Cd-, Zn-, Ni-, Co-, Cu-, Pb-** és **Sn-szulfidok** jönnek létre, amelyek viszonylag oldhatatlanok, így mobilitásuk és biológiai hozzáférhetőségük kisebb, mint oxidációs körülmények között [Adriano, 1986].

A toxikus fémek jellemzői a talajban

Az alábbiakban azoknak a fémeknek az előfordulását, eredetét és biológiai hozzáférhetőségét foglalom össze, amelyek a környezetre leginkább károsak, illetve a legtöbb kerül ki belőlük a környezetbe (**As, Zn, Hg, Cd, Cr, Ni, Pb, Cu**).

Az arzén

Elemi állapotában a természetben gyakorlatilag nem fordul elő. Leggyakoribb ásványa az arzenopirit (FeAsS) – főleg a nemes- és színesfémércek kísérő ásványa. Gyakoribb ásványai: realgár (As_2S_2) auripigment (As_2S_3). Foszfátércekben is előfordul. Koncentrálódásra igen hajlamos. Az arzén átlagos koncentrációja a talajokban 2–10 mg/kg. Természetes koncentrációja a talajt képző kőzetek arzéntartalmától függ, például bazalt esetén 0,06–113 mg/kg, gránit esetén 0,2–13,8, pala és agyag jelenlétekor 0,3–490 mg/kg.

A talaj arzéntartalma nagyon magas lehet olyan területeken, ahol fémbányászat, érckohászat, cementgyártás, illetve arzéntartalmú anyagok ipari feldolgozás folyt. Sok szerves arzénvegyületet használnak gyomirtóként, rovarirtószerként, növényvédőszerként.

Az arzénnek van egy erősebben mérgező **As(III)** és egy kevésbé mérgező **As(V)** formája, amelyek egymásba átalakulnak a körülmények megváltozásával. Oxidációs körülmények között főleg arzenát (AsO_4^{3-}) formában van jelen. Erősen, néha irreverzibilisen adszorbeálódik az agyagon, a vas- és mangán oxidokon/hidroxidokon és a szerves komponenseken. Savas talajokban főként alumínium- és vas-arzenát (AlAsO_4 és FeAsO_4) formában van jelen, míg lúgos és meszes talajban $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ formában [Pendias et al., 1984]. Redukáló körülmények (pl. elárasztott talaj) között az arzén mobilitása megnő, mivel megnő az **As(III)** aránya. A pH növekedésével szintén nő az arzén mobilitása a $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ forma miatt.

Kimutatták, hogy a növények arzénfelvétele többek között a talaj foszfátartalmától is függ. Az arzenátot a foszfát helyett vehetik fel az egyes növények a talajból, de a felvétel nem arányos a két ion arányával. Az arzenátot és foszfátot 200:1 arányban tartalmazó talajon nőtt *Holcus*

*lanatus*ban például az arzénát és a foszfát aránya nem haladta meg az 1:2 értéket. Feltételezhető, hogy a foszfát jelenléte valamilyen mechanizmussal gátolja a talajon természetett növények arzénfelvételét [Pitten és Müller].

A cink

A cink viszonylag gyakori elem a környezetünkben. Elemi állapotában a természetben nem fordul elő. Leggyakoribb ásványa a szfalerit (ZnS). A talajokban 60 (1-2000) mg/kg koncentrációban fordul elő. A talajok összes cinktartalmát a talajképző kőzet ásványainak cinktartalma határozza meg. A savanyú kőzetek (pl. gránitok) cinktartalma átlagosan kicsi (kb. 60 mg/kg), a bázikus kőzeteké (pl. bazalt) ennek több mint kétszerese (130 mg/kg), az üledékes kőzetek mintegy 80 mg/kg cinket tartalmaznak.

Cink kerülhet a talajokba bányászat, kohászat, fosszilis tüzelőanyagok elégetése (légköri ülepedés) és mezőgazdasági tevékenység során. Ez utóbbi esetben a cink foszfát műtrágyákból, szerves trágyákból, meszező anyagokból, komposztokból, szennyvíziszapokból és egyes peszticidekből juthat a talajba.

A talajokban a cink általában Zn^{2+} ion formájában fordul elő, de más ionos és szerves vegyületei is ismertek. A cink a talajokban leginkább az alumínium- és vas-oxidokhoz, szerves anyagokhoz, illetve az agyagásványokhoz kötött.

A talajok összes cinktartalmának azonban csak kis része (1%) hozzáférhető a növények számára. Elsősorban a vízoldható és a könnyen kicserélhető forma az, amelyet a növények képesek felvenni. A savanyú talajokban a vízoldható és kicserélhető cinktartalom lényegesen magasabb, mint a semleges vagy lúgos kémhatású talajokban, azaz a pH csökkenésével nő a növények cinkfelvétele. Az agyagásványok és a $CaCO_3$ felületén a cink kicsapódik, ezért a sok agyagot és szén-savas meszet tartalmazó talajokban a cink mozgékonyasága jelentősen csökken. Ugyanígy a talajok magas foszfortartalma is gátolja a cink felvételét.

Talajszennyezés esetén a cink főleg a növények gyökerében akkumulálódik.

A higany

Elemi állapotban ritkán fordul elő, fontos ásványa a cinnabarit v. cinóber (HgS). A szennyezetlen talajok higany tartalma kisebb mint 0,1 mg/kg, általában 0,01-0,06 mg/kg. Higannyal szennyeződhetnek el a talajok a bányászat, kohászat, fosszilis tüzelőanyagok (elsősorban szén) elégetése, ipari termelés és szeméttégetés következtében. Mezőgazdasági talajokba bekerülhet műtrágyákkal, meszező anyagokkal, szerves trágyákkal, szennyvíziszapokkal, illetve problémát jelent a legtöbb országban már betiltott higanytartalmú fungicidek és csávázószerek alkalmazása.

A higany a talajrészek szerves és szervetlen alkotórészeihez egyaránt hozzákötődhet. Kémiai, biológiai, fotokémiai hatásokra különböző vegyületekké alakulhat át, legmérgezőbbek a higany illékony formái (higanygőz, metil-higany).

A kevésbé oldható higany-vegyületek a talajban a $Hg(OH)_2$ és $pH > 7$ esetén a $HgCO_3$, a higany-foszfát és a HgS redukáló körülmények között.

A növények a higanyt elsősorban a gyökerekben dúsítják fel, általában kevés kerül be a föld feletti szervekbe.

A kadmium

A kadmium természetes előfordulása alapján meglehetősen ritka elem. Elemi állapotában nem fordul elő: leginkább a cinket helyettesíti a különféle ásványok kristályrácsában. A talaj felső rétegeiben vagy az élő vizekben történő feldúsulása az ipari szennyezés következménye. A

szennyezetlen talajok kadmium tartalma 0,06-1,1 mg/kg, a világszerte a felszíni talajokban 0,53 mg/kg. A hazai talajok túlnyomó többségének kadmium tartalma <0,6 mg/kg. A szárazföldi és tengeri növények átlagos kadmium tartalma 0,5 mg/kg.

A kadmium a talajban az ipari tevékenység (bányászat, kohászat, acélgégyártás, festékgégyártás, galvanizálás, szeméttégetés) okozta szennyezés mellett a termőföldre kihordott foszfátműtrágyákkal, szennyvíziszappal, ipari és háztartási hulladékkal (például újratölthető elemek) dúsulhat föl.

A kadmium előfordulhat a talajvízben oldott formában, szerves és szervetlen kolloidokhoz kötve, talajásványokba zárva és oldhatatlan csapadék formájában.

Oxidációs körülmények között a kadmium főleg CdO, CdCO₃ és Cd(PO₄)₂ formában fordul elő, míg redukáló körülmények között a CdS a leggyakoribb forma [Hermann et al., 1985]. Lúgos környezetben főként az oxid forma fordul elő, míg savas közegben a mobilis Cd²⁺ forma van jelen [Adriano, 1986]. Savas talajokban a kadmium oldhatósága és hozzáférhetősége a szervesanyag-tartalomtól és az Al-, Fe-, Mn-hidroxidoktól függ [Asami et al., 1984].

A növények számára elsősorban savanyú talajok esetén hozzáférhető. Felszívódása a cinkkel versenyezve történik, mivel geokémiai és környezeti tulajdonságaik hasonlóak és vegyületeikben helyettesíthetők egymást. Így a talaj Zn/Cd arányától függően egész magas szintet érhet el a növényekben.

A kadmium a talajban nem mozog (nem mosódik ki), ezért a felső, szántott rétegben veszélyes mértékben feldúsulhat. Talajszennyezés esetén a növények által könnyen felvehető Cd formák aránya jelentősen megnő. A növények számára a kadmium könnyen felvehető, és a növényen belül is könnyen szállítható. Sokszor látható mérgezési tünetek nélkül, nagy mennyiségben halmozódik föl.

Megfigyelték, hogy a növények gyökérzete sokkal könnyebben felszívja a kadmiumot, ha a környezetben klorid ionok is vannak. Ennek pontos okát nem ismerik, feltételezések szerint a klorid megkönnyíti a Cd diffúzióját a gyökerekbe, vagy a Cd-Cl komplex biológiailag hozzáférhetőbb a növények számára [Adriano, 1986].

A króm

A króm a földkéregben mindenütt előforduló elem. Elemi állapotában a természetben nem fordul elő. Leggyakoribb ásványa a kromit (FeCr₂O₄). Talajokban 84 (0,9-1500) mg/kg átlagos mennyiségben fordul elő. A talajok krómmal az ipari termelés során (festékgégyártás, galvanizálás, bőrcserzés), illetve légszennyezés (acélipar, fémkohászat, szén elégetése) következtében szennyeződhetnek el.

A semleges vagy gyengén savanyú talajokban a króm oldhatatlan, csak erősen savanyú talajokban válik oldhatóvá. Elsősorban Cr³⁺ formában fordul elő, amely 5,5-ös pH felett kicsapódik. A króm +III és +VI-os oxidációs állapotban is oldható, az élő szervezetek számára a +VI-os oxidációs állapotú krómvegyületek mérgezőek. A Cr⁶⁺ ion a talajokban igen instabil, könnyen Cr³⁺ ionná redukálódik, erősen savanyú és lúgos körülmények között mobilizálódik könnyen.

A növények számára a Cr³⁺ a nehezebben felvehető forma. A Cr⁶⁺ ion kevésbé toxikus Cr³⁺ ionná redukálása kénnel, levélkomposzttal elősegíthető.

A növények gyökereiben akkumulálódik, a levelekbe és a termésbe nagyságrendekkel kevesebb jut.

A nikkell

A felszíni talajok nikkell tartalma 0,2-450 mg/kg között változik, a világsátlag 22 mg/kg, a szerpentintalajok nikkellkoncentrációja elérheti a több ezer mg/kg-ot. A homok és vályogtalajokban kevesebb nikkell található, mint az agyagtalajokban. Elemi állapotban a természetben nem fordul elő. A rézzel és/vagy a kobalttal közös lelőhelyeken, főleg szulfid- és arzenid-ásványait bányásszák.

A talajokba nikkell kerülhet a bányászat, kohászat során, illetve olajszármazékok, szén és szemét elégetésével a légkörből történő kiülepedéssel. Nikkell tartalmú szennyvíziszap hasznosítással mezőgazdasági területek talajába kerülhet.

A nikkell talajbéli mobilitása és növények általi felvehetősége a pH növekedésével csökken. A növényekben könnyen szállítódik a föld feletti részekbe.

Az ólom

Elemi állapotban a természetben nem fordul elő. Legfontosabb ásványa a galenit (PbS). Leginkább cinkkel és ezüsstel (rézzel és nemesfémekkel) közös lelőhelyeken bányásszák. A felszíni talajok ólomtartalma 3–189 mg/kg tartományban változik, a szennyezetlen mezőgazdasági talajok átlagosan 32 mg/kg ólmot tartalmaznak.

A talajok ólomszennyeződését az ipari tevékenység (bányászat, kohászat) mellett a közlekedés során elégetett ólmozott üzemanyagok okozták. Hozzájárul még a széntüzelésű erőművekből és gumigyárakból, az akkumulátorokból, az ólomtartalmú festékekből, műanyagok elégetéséből eredő ólom. Mezőgazdasági területek talajába ólom kerülhet szennyvíziszapokból is.

A nehézfémek közül az ólom a legkevésbé mobilis. A talajban erősen kötődik a talajkolloidokhoz és a szerves anyagokhoz, illetve oldhatatlan csapadék formájában van jelen. A talajfelszínre került ólom elsősorban a felső rétegekben akkumulálódik. A növények gyökere jóval nagyobb mennyiségben tartalmaz ólmot, mint a föld feletti részek.

A réz

A felszíni talajok réztartalma 2-250 mg/kg tartományban változik, az átlagos érték 20 mg/kg. Leggyakoribb ásványa a kalkopirit (CuFeS₂).

A talajok rézszennyeződését részben a bányászat, kohászat, ércfeldolgozás okozhatja. Rézzel szennyezhetik a környezetet a galvanizáló üzemek sok nehézfémeket tartalmazó szennyvizei és a fa impregnálására vagy festésére használt réztartalmú készítmények. Mezőgazdasági területeken réz kerülhet a környezetbe réztartalmú permetezőszerek, állati trágya és szennyvíziszap talajjavításra történő felhasználása által. Réz kerülhet a talajba az elektromos vezetékek, rézcsövek korróziójával is.

A réz főleg a talaj felsőbb rétegeiben halmozódik föl, a talaj szerves alkotóival viszonylag könnyen alkot komplexeket. A réz mobilitása a pH emelkedésével csökken. Elsősorban a növények gyökerében dúsul fel, a föld feletti szervekbe kevés kerül be.

Toxikus fémek hatása a növényekre

A növények a fémeket elsősorban a talajból a gyökereiken keresztül veszik fel. Fémek juthatnak a növényekbe a levelekre kiülepedő talajszemcsékből és aeroszolokból [Pendias et al., 1984].

A növények számára a fémek hozzáférhetősége és felvehető mennyisége a talaj tulajdonságai mellett egyéb tényezőktől is függ:

- a növény faja (kultúrája)
- a növény kora

- ion kölcsönhatások
- természetű növények esetén a kezelési módok
- klimatikus viszonyok [Adriano, 1986].

A magasabb rendű növények számára a B, Cu, Mn, Mo, Fe és Zn **esszenciális** mikroelemek. A legtöbb fém azonban bizonyos koncentráció fölött negatív elváltozásokat okoz a növényekben. A növények számára a fémek **toxicitásának** sorrendje a következő: As(III) ~ Hg > Cd > Tl > Se(IV) > Te(IV) > Pb > Bi ~ Sb. A sorrend azonban nagy mértékben függ a talaj tulajdonságaitól és a növény fajtától. Néhány faj érzékenyebb, néhány toleránsabb a fémekkel szemben. Az egyes fajok az egyes fémekkel szemben is eltérő toleranciával rendelkeznek. A növények számára normális, alacsony és toxikus fémkoncentrációk a 2.2. táblázatban találhatóak.

7.2. Táblázat: A növények levelében előforduló fém koncentrációk
[Kabata-Pendias és Pendias, 1992]

Elemek	Kevés	Megfelelő vagy normális	Sok vagy mérgező	Mezőgazdasági növényekben eltűrt
	mg/kg			
Ag	-	0,5	5-10	-
As	-	1-1,7	5-20	-
Cd	-	0,05-0,2	5-30	3
Co	-	0,02-1	15-50	5
Cr	-	0,1-0,5	5-30	2
Cu	2-5	5-30	20-100	50
Hg	-	-	1-3	-
Mn	10-30	30-300	400-1000	300
Mo	0,1-0,3	0,2-5	10-50	-
Ni	-	0,1-5	10-100	50
Pb	-	5-10	30-300	10
Se	-	0,01-2	5-30	-
Sn	-	-	60	-
Sb	-	7-50	150	-
Tl	-	-	20	-
V	-	0,2-1,5	5-10	-
Zn	10-20	27-150	100-400	300

A toxikus hatás sokszor fizikai tüneteket okoz a növényen. Ezek viszonylag általános tünetek, amelyek esszenciális elemek hiányában is megjelenhetnek. Általában az alacsonyabb rendű növények, mint a mohák, toleránsabbak a fémek magasabb koncentrációival szemben [Duggan, 1983].

A fémek számos biokémiai folyamatban vesznek részt. A toxicitási folyamatok a fémek reaktív helyhez való kötődésének és/vagy esszenciális elemek helyettesítésének következményei. A helyettesítés létrejöttének oka a kémiai hasonlóság, például a szelén és a tellúr képes a ként, a tallium a káliumot és az arzén a foszfátot képes helyettesíteni.

Fémek hatása a biokémiai folyamatokra:

- A sejtmembrán áteresztőképességét megváltoztatja: Cd, Hg, Pb
- A fehérjeszintézist gátolja: Hg
- Tiol és -SH csoportokhoz kötődik. Hg, Pb, Cd, Tl, As(III)
- Esszenciális metabolitokkal verseng a helyekért: As, Sb, Se, Te
- Rokonságot mutat a foszfát csoportokkal: a legtöbb nehézfém
- Esszenciális atomokat helyettesít: Se, Tl
- Elfoglalja az esszenciális csoportok (Po_4^{3-} és NO_3^-) helyét: arzenát, tellurát, szelenát
- Bizonyos enzimeket gátol: Tl, Pb, Cd

- Befolyásolja a légzést: Cd, Pb
- Befolyásolja a fotoszintézist: Cd, Pb, Hg, Tl, Cu
- Befolyásolja a sztómák nyílását: Cd, Tl, Pb
- Befolyásolja a párologtatást: Cd, Pb, Hg, Tl, As [Pendias et al., 1984].

A fémek egymással kölcsönhatásba léphetnek és a hatás lehet antagonistá (egymás hatását csökkentő) vagy szinergista (egymást erősítő). Az antagonistá kölcsönhatás gyakoribb. Néhány elem a másakra antagonistá vagy szinergista hatást is gyakorolhat a biokémiai folyamattól függően. Ha egy fém antagonistá hatású egy esszenciális elemre, akkor a toxikus hatás az esszenciális elem hiányából is eredhet. Például a levelek klorózisát a vas ion hiánya okozza, amely eredhet abból, hogy a növény a vas helyett vesz fel más fémet, illetve a biokémiai folyamatokban más fém helyettesíti a vasat.

7.3. Táblázat: **Az elemek egymásra hatása a növényekben**

Elem	Antagonista hatás	Szinergista hatás
Kadmium	Ca, P, K, Zn, Al, Se, Mn	Pb, Mn, Fe, Ni, Cu*, Zn*
Ólom	Ca, P, S, Zn	Cd
Arzén	P, Mn, Zn, Mn*	
Higany	P, K	
Szelén	P, S, Mn, Cu, Zn, Cd, W*	V
Tallium	K	

*a növényen kívül a gyökerek közelében [Pendias et al., 1984]

Az egyes fémek hatásai a növényekre a következők:

Arzén: Arzénmérgezéskor a növények szövetei rózsaszínűek, majd világos sárgák lesznek, az idősebb leveleken vörösesbarna foltok jelennek meg, a növekedés lelassul.

Cink: Esszenciális mikroelem, számos enzim alkotórésze és aktivátora; indolecetsav szintézis elősegítője, szénhidrátok átalakulásának és oxidációs folyamatok szabályozója. Cinkhiány tünetei: ecsetágúság, ízközők rövidülése, kloroplasztok számának csökkenése, levelek deformálódása; toxicitási tünetek: hozamcsökkenés, fejlődés leállása.

Higany: Higanymérgezés esetén a növények fejlődése megáll, fotoszintézisük, vízgazdálkodásuk, proteinszintézisük gátolt. Tünetei: klorózis, levelek barnulása, hajtások és gyökerek elsatnyulása.

Kadmium: Toxicitási tünetek: növekedés gátolt, gyökérzet károsodik, levelek klorotikusak, levélerek vagy levélszélek vörösesbarnára színeződnek, később elhalnak, lehullanak. A kadmium gátolja a fotoszintézist és a transpirációt, akadályozza az esszenciális mikroelemek (Fe, Zn, Cu) felvételét és szállítódását.

Króm: Kis koncentrációban stimulatív hatású. Toxicitási tünetek: hajtás elhervad, gyökérfejlődés gátolt, a fiatal levelek klorotikusak, illetve barnászörös színűek. Számos esszenciális elem felvételét gátolja.

Nikkel: Biológiaiag kedvező hatású, az ureáz enzim alkotórésze, a hüvelyes növények nitrogén anyagcseréjében fontos. Toxicitási tünetek: növények növekedése és gyökérfejlődése gátolt, leveleken vasklorózishoz hasonló tünetek, csökken a növények fotoszintézise, transpirációja, nitrogénkötése és vasfelvétele.

Ólom: Kis koncentrációban stimuláló hatású. Mérsékelten fitotoxikus, csökkenti az enzimaktivitást. Ólommérgezéskor a növény fejlődése lelassul, fotoszintézise, sejtosztódása, vízfelvétele gátolt. Tünetek: idősebb levelek elhervadnak, rövid, barna színű gyökerek és sötétzöld, satnya levelek.

Réz: Esszenciális mikroelem, számos élettani folyamatban (fotoszintézis, respiráció, szénhidrát- és nitrogén-anyagcsere) fontos szerepet játszik, több enzim alkotórésze. Toxicitási tünetek: gyökérszövet károsodása (megvastagodás, elszíneződés, elágazások számának csökkenése), levelekben klorózis, esszenciális elemek felvétele gátolt.

Toxikus fémek hatása az emberi szervezetre

A toxikus fémek a levegő, víz, talaj és a növények közvetítésével kerülhetnek be az állati vagy emberi szervezetbe. Hatásuk általában negatív, de egyes fémek (Zn, Cr, Cu) kis koncentrációban pozitív hatásúak, mivel esszenciális mikroelemek az állati és emberi szervezetek számára.

A toxikus fémionok túl nagy mennyiségben az emberi szervezetben nem kívánatos peroxidációs folyamatokat, szabadgyök képződést indíthatnak el, melyek a sejtmembránokban lévő lipidek oxidációs roncsolásához, a nukleinsavak változásához, ezeken keresztül az immunrendszer károsodásához, oxidatív sokkhoz, rákos megbetegedésekhez vezethetnek. Az alábbiakban foglalom össze az egyes fémek hatását az emberi szervezetre.

Arzén:

Akut mérgezés esetén halálos adagja 125 mg körül van. Krónikus mérgezéskor a hajban, a körmökben és a bőrben raktározódhat, egy része lassan a vizelettel, epeváladékkal ürül. A krónikus mérgezésnek jellegzetes tünetei nincsenek.

Az elemi arzén nem mérgező, de az arzén-hidrogén, az arzenitek és az arzenátok erősen toxikusak. Biológiai hatása az As(III) HS-csoporttal szemben mutatott nagy affinitására vezethető vissza, ami által a tiolcsoportot tartalmazó enzimeket irreverzibilisen blokkolja. Tajvanban magas arzéntartalmú ivóvíz fogyasztása következtében számos ember végtagja elszíneződött a rossz vérellátás miatt („fekete lábas betegség”). A legfőbb veszélyt a daganatos betegségek, főként a bőrrák és tüdőrák kialakulása jelenti.

Átlagos mennyisége az emberi szervezetben 0,05 mg/kg – a legtöbb arzén a dohányfüstből és a tengeri élőlények (halak, kagylók) fogyasztásával juthat szervezetünkbe. Az ember napi átlagos arzén fogyasztása 0,1–0,3 mg; 5–50 mg/nap fölött az arzénterhelés mérgezővé, a 100–300 mg/nap tartományban halálossá válik.

Cink:

Esszenciális mikroelem, mivel számos enzim alkotórésze. Fontos szerepet tölt be a fehérjeszintézisben, a szőr-, toll- és bőrképződésben. Az embereknél a növekedés, az ízérzékelés, az immunrendszer és a szexuális teljesítőképesség romlásához, továbbá fekélyesedéshez vezet. Átlagos mennyisége az emberi szervezetben 33 mg/kg. Extrém koncentrációkban egyes vegyületei mérgező, ill. rákkeltő hatásúak lehetnek.

Higany:

Más nehézfémekhez hasonlóan hajlamos arra, hogy felhalmozódjon a szervezetben. Főleg a központi idegrendszert károsítja. Az ember napi átlagos higany fogyasztása 0,001–0,02 mg; a 150–300 mg/nap tartományban halálossá válik. Az emberi szervezetbe a higany elsősorban hús-

féleségekkel (hal, baromfi) vagy gombák fogyasztásával kerül be, de a bőrön, tüdőn át is felszívódhat. A vesék működését gátolja és főleg a központi idegrendszert károsítja. A metil-higany és a higanygőz az állati és emberi szervezetre erősen mérgező hatású. A higany a fehérjék szulfhidril csoportjához kapcsolódik, ezért számos enzim működését gátolja. Japánban tömeges mérgezést okozott halakba bekerült metil-higany által (Minamata betegség).

Kadmium:

A cinkkel való nagy fokú kémiai rokonsága a kadmiumot igen veszélyes, toxikus anyaggá teszi (gyaníthatóan rákkeltő is). A szervezetbe elsősorban cereáliák, vese, máj fogyasztásával, dohányzással jut be. Belélegezve a tüdőt, a táplálékkal lenyelve az emésztőrendszert, majd a vesét támadja meg. Csontelváltozásokat, rákot okoz, megzavarja az esszenciális mikroelemek (Zn, Cu, Fe) felvételét. Japánban rizs közvetítésével súlyos csontrendszeri elváltozásokat okozott (Itai-itai betegség). Az emberi szervezet normális kadmiumterhelése napi 0,5 mg; a mérgezési tünetek 3 mg/nap fölött már jelentkeznek.

Króm:

Esszenciális mikroelem, fontos szerepet játszik a szénhidrát, zsír és fehérje anyagcserében. A Cr(VI) vegyületei már egészen kis koncentrációkban is mérgezőek és rákkeltőek, a Cr(III) kis koncentrációkban esszenciális, és csak nagy dózisokban mérgező (károsítja a gyomrot, a légzőszerveket és a vesét, májat). Allergiás tüneteket is kiválthat. Átlagos mennyisége az emberi szervezetben 0,05 mg/kg. Az ember napi, normális krómfogyasztása 0,05 mg; a mérgezési tünetek 200 mg/nap fölött jelentkeznek, a halálos terhelés küszöbértéke kb. 3 g/nap.

Nikkel:

Nagyobb koncentrációkban vegyületei mérgezőek és rákkeltők – bőrallergiát, az érzékenyekben asztmát, majd gyomor- és vesekárosodást válthatnak ki. Átlagos mennyisége az emberi szervezetben 0,1 mg/kg.

Ólom:

Számos vegyülete bizonyítottan rákkeltő hatású és fejlődési rendellenességeket okozhat. Az ólom leginkább belégzéssel és lenyelve jut be a szervezetbe. A belekbe jutott ólom egy része gyorsan kiürül, azonban a szervezetbe maradt ólom a csontokba és a hajba beépülve immobilizálódik, kisebb része a májban halmozódik föl. Ólommérgezés esetén vérszegénység lép fel, krónikus ólommérgezéskor idegrendszeri zavarok alakulnak ki. Az ólombevitelhez elsősorban a hús és húskészítmények, a cereáliák, a zöldségek, illetve a szennyezett ivóvíz járul hozzá. Átlagos mennyisége az emberi szervezetben 1,7 mg/kg.

Réz:

Esszenciális elem, számos fehérje alkotórésze, a citokróm-oxidáz enzim alkotója, a toxinok ellenmérge. Szerepe van a vörös vértestek képződésében, hiánya vérszegénységet okoz. Okozhat tüdő- és májkárosodást is. A szervezetben kórosan felhalmozódhat, és ún. Wilson-kór alakulhat ki. Átlagos mennyisége az emberi szervezetben 1 mg/kg.

7.2. Toxikus fémekkel szennyezett területek fitoremediációja

7.2.1. Toxikus fémmel szennyezett talajok remediációjának lehetőségei

A **remediáció** jelentése: meggyógyítás. A talajremediáció szennyezett talaj gyógyítása, vagyis a vegyi szennyezettségből adódó kockázatának elfogadható mértékűre csökkentése.

Az ökoszisztéma igyekszik *öngyógyítással* csökkenteni a környezetbe került szennyező anyagok káros hatását: első lépésben hozzászokik, ezáltal képessé válik a szennyező anyag koncentrációjának csökkentésére (természetes bioremediáció, biodegradáció), illetve saját tűrőképessége növelésére (adaptáció, rezisztencia). Utóbbi az ökoszisztéma nem adaptálódott tagjai és az ember szempontjából nem jelent csökkent kockázatot.

Az ember által okozott szennyeződések környezeti kockázatának csökkentéséhez gyakran emberi beavatkozásra van szükség. A remediációs technológiák nagy része ismert mérnöki technológiáknak, műveleteknek, szennyezett környezeti elemekre/fázisokra történő célszerű alkalmazását jelenti. A remediációt a szennyezett terület tulajdonságai és a területhasználata alapján kell megtervezni, a megfelelő technológiát kiválasztani, használhatóságát laboratóriumi és szabadföldi kísérletekkel bizonyítani, költség–haszon felmérésnek alávetni. A remediáció célértékét a területen még elviselhető kockázat nagysága szabja meg. A technológia saját kibocsátását és környezeti kockázatát a technológia alkalmazása közbeni és utólagos monitorozással kell követni, illetve szükség van a szennyezőanyag-kibocsátás megelőzésére (pl. csurgalékvízgyűjtés és -kezelés, adalékok kontrollált alkalmazása) [Környezetvédelmi lexikon, 1993].

A remediálás helyszíne szerint alapvetően két módszert különböztethetünk meg. *Ex situ* talajkezelés esetén a talajt a helyszínről eltávolítás után, vagy a szennyeződés helyéhez közel (on site), vagy talajtisztító telepre szállítva (off site) kezelik. Ez a módszer elsősorban kis területekre kiterjedő és a vízbázisokat is veszélyeztető balesetek nyomán keletkező talajszennyeződések (pontforrások) esetén élvez prioritást.

Nagyobb területeket érintő, diffúz szennyeződések esetén az *in situ* remediáció előnyösebb, ami azt jelenti, hogy a talajt kiásás és eltávolítás nélkül, helyben kezelik. Olyankor is célszerű alkalmazni, ha a talaj, vagy vízi üledék mélyebb rétegeiben kisebb szennyezett zárványok vannak. Az *in situ* technológiák egy másik előnye lehet, hogy a terület felszíne a mélyebb rétegek kezelése során zavartalanul használható. Összehasonlítva az *ex situ* módszerekkel, az *in situ* módszerek egy része kevésbé költséges, hiszen megtakaríthatjuk a talaj kiemelésének és elszállításának költségeit, viszont hosszabb időt vesznek igénybe, s az inhomogenitás és a visszamaradt szennyeződés nagyobb veszélyt jelenthet, mint *ex situ* technológiák esetében.

Két alapvető megoldás vezethet a toxikus fémek hatástalanításához: a szennyezőanyag **mobilitizálása** (kivonás, eltávolítás) és az **immobilizáció** (hozzáférhetetlenné tétel, stabilizálás, hatástalanítás). Az alkalmazott kezelés típusa szerint a remediáció alkalmazhat **fizikai, kémiai** vagy **biológiai** eljárásokat [Gruiz et al., 1995].

A hagyományos mérnöki technológiák és a hulladékmenedzsmentből átvett metodikák, fémmel szennyezett talajok kockázatának csökkentésére leggyakrabban *izolációt* vagy *talajcserét* alkalmaznak. Ezek a módszerek nagyon költségesek, ugyanakkor nem jelentenek végleges megoldást, mivel egyik fázisból vagy egyik térből egy másikba helyezik át a szennyezett anyagot és ezzel a kockázatot [Martin és Bardos, 1996]. Problémát jelent talajcsere esetén az eltávolított, szennyezett talaj biztonságos elhelyezése és cserére felhasználható szennyezetlen talajok limitált mennyisége. Ezenfelül csak kis területet érintő, pontforrásból eredő szennyeződések esetén alkalmazhatóak [Vangronsveld et al., 1993].

Fizikai, kémiai és termikus módszerekkel a toxikus fémek kockázatát csökkenthetjük kioldással, mosással (ásványi vagy szerves savas mosás, szerves felületaktív anyagokkal való deszorpció), ioncserével, stb., azaz a szennyezőanyagok **mobilizációjával** és eltávolításával. Tapasztalatok alapján [Woelders, 1988] ezek a módszerek több problémát is felvetnek. A kezelt talajban a visszamaradt fémek mobilitása, így biológiai hozzáférhetősége megnő; a szennyeződés másik, a kezelés végén visszamaradó közegbe (gyanta, iszap, mosóvíz, csurgalékvíz stb.) helyeződik át; az oldáshoz, mosáshoz környezetbarát oldószerre van szükség; valamint a kezelt talaj fizikai-kémiai tulajdonságai megváltoznak, amely lecsökkenti a normális talajként történő további használat lehetőségét.

Másik lehetőség az **immobilizáció**, amelyet elérhetünk fizikai kötés által stabilizáló anyaghoz rögzítéssel, kémiai *stabilizálással*, kémiai reakciókkal a kémiai forma megváltoztatásával (kicsapással, oxidáció-redukcióval), elektrokémiai módszerekkel (elektroozmózis, elektroforézis, elektrolízis), a talaj elektromos árammal történő megolvasztásával (*vitrifikáció*) stb. Ezek a módszerek azonban általában drágák és csak koncentrált forrásokra alkalmazhatóak. A legtöbb módszernek kedvezőtlen hatása van magára a talajra, annak biológiai aktivitására, a talaj struktúrájára és termőképességére.

Az említett módszerekkel ellentétben a toxikus fémekkel szennyezett, nagyméretű területek remediálására jelentős előnyökkel bírnak a biológiai módszerek, amelyek a legolcsóbb remediációs technológiák közé tartoznak. A **bioremediáció** a környezetszennyezés biológiai (mikrobiológiai vagy növényekkel történő) beavatkozás segítségével történő felszámolása. A bioremediáció olyan technológia, amely élő sejtek vagy szervezetek, esetleg azok valamely termékének (pl. enzim) biodegradációs, bioakkumulációs, biológiai kioldó vagy biológiai stabilizáló képességét állítja a technológia középpontjába, és ezeknek a biológiai folyamatoknak biztosít optimális körülményeket az alkalmazott technológiai paraméterekkel, adalékanyagokkal.

A bioremediáció a biológiaiilag bontható vagy biokonverzióval átalakítható szennyezések eltávolítására alkalmas. A talajok rendelkeznek bizonyos mértékű természetes öntisztuló képességgel, a szennyezőanyagok mikrobák által végzett biodegradációja azonban lassú folyamat. Ezért legegyszerűbb esetben a környezetben jelen lévő bontó képességű baktériumok aktivitását fokozzák (pl. levegőztetés, mikroelemek pótlása stb.). Máskor szelektált vagy genetikailag módosított mikroszervezeteknek a szennyezett környezetbe való kibocsátásával lehet eredményt elérni. Ezekkel a módszerekkel azonban elsősorban könnyen lebontható szerves anyagokat lehet eltávolítani a talajból [Környezetvédelmi lexikon, 1993].

Egyes mikroorganizmusok segítségével a mérgező fémek kevésbé toxikus formává redukálhatóak ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) vagy oxidálhatóak ($\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$) és metilézhetőek [Simon, 1998]. Mikrobák alkilező tevékenysége során egyes fémek illékonyvá válnak.

A biológiai módszerek közé tartozik a *biológiai kioldás* (bioleaching), amely alatt általában fémek kioldását értjük savat termelő mikroorganizmusok segítségével. A *Thiobacillus* baktériumok a szulfidásványok szulfáttá oxidálásával segítik elő a fémek mobilizálását a termelt kénsav kioldó hatásán keresztül. Hasonló hatásúak a *Desulfotomaculum* nemzetség fajtái, valamint a *Desulfuromonas autooxidans* baktériumok. A folyamat anaerob körülmények között játszódik le. Remediációs technológiaként azonban csak a természetes környezettől izoláltan alkalmazzák [Gruiz et al., 1995].

A bioremediációs technológiák közül fémmel szennyezett talajok ártalmatlanítására elsősorban a **fitoremediáció**nak, vagyis a növényekkel történő kockázatcsökkentésnek van realitása.

7.2.2. A fitoremediációról általánosan

A fitoremediáció olyan környezetvédelmi biotechnológia, amely növények felhasználásával csökkenti elfogadható mértékűre a vegyi anyagokkal szennyezett terület, környezeti elem vagy fázis környezeti kockázatát [Gruiz et al., 1995]. A fitoremediáció során a természetben előforduló vagy manipulált növények (illetve a velük társult mikrobák) segítségével kezelik a fémekkel, szerves szennyezőanyagokkal, radionuklidokkal szennyezett környezeti elemeket (talajt, felszín alatti vizet, felszíni vizet, üledéket, ipari szennyvizet, stb.). A kifejezés előtagja a görög *fito* = növény szóból ered [Cunningham et al., 1996].

A természet képes bizonyos fokú öngyógyításra, azaz természetes kockázatcsökkentő folyamatok zajlanak le. Ezek közé tartozik a fémekkel szennyezett területekre a növényzet betelepítése és adaptálódása a szennyezőanyagokhoz. A természetes folyamatok azonban nagyon lassúak és a zárt növénytakaró kialakulásáig jelentős mértékű a fémek kimosódása, az erózió, valamint a defláció által való terjedése. Ezért a növényekkel történő remediációt jobb felgyorsítva, kontrollált körülmények között végrehajtani.

A fitoremediáció a szennyező anyag és az elérendő cél függvényében lehet:

1. *Fitoextrakció*: elsősorban toxikus fémekkel szennyezett talajnál alkalmazzák hiperakkumuláló növényfajok felhasználásával, amelyek nagy mennyiségű fémeket képesek a talajból felvenni és föld feletti szerveikben akkumulálni.
2. *Fitostabilizáció*: a szennyező anyagot (pl. toxikus fémeket) tűrő növényekből álló takaróréteg fizikai jelenlétével akadályozza meg a szennyezett talaj levegőbe (defláció, porzás) és felszíni vagy felszín alatti vízbe jutását (erózió, kioldás)
3. *Fitodegradáció*: a növény maga v. gyökérzetének mikroflórája teljesen elbontja (mineralizálja), mobilizálja (pl. illékonyá teszi, pl. higany) vagy csökkent kockázatú anyaggá alakítja a biodegradálható vegyi anyagokat. Szennyezett talaj v. szennyezett víz kezelésére alkalmazható.
4. *Rizofiltráció* során a növényi gyökér és a gyökéren kötött mikroorganizmusok együttműködve kötik meg, szűrik ki, csapják ki és bontják el a szennyezett víz oldott és/vagy szuszpendált szennyező anyagait [Környezetvédelmi lexikon, 1993].

A fitoremediáció alkalmazásának számos *előnye* van:

- környezetkímélő technológia
- olcsóbb, mint a hagyományos fizikai vagy fizikai-kémiai talajkezelési eljárások
- kevesebb másodlagos szennyeződés keletkezik (fitostabilizáció esetén semmi, fitoextrakció esetén a növényi biomassza, illetve az elégetéskor keletkező hamu)
- a talaj fizikai szerkezete nem károsodik, biológiai aktivitása nem szűnik meg
- az eljárás nagy felületen *in situ* alkalmazható
- a betakarított biomasszából fitoextrakció esetén elégetés után a koncentrált fémek visszanyerhetők vagy fitostabilizáció esetén termelt növényzet mezőgazdaságilag hasznosítható
- más fizikai, kémiai, biológiai technológiákkal jól kombinálható
- esztétikailag előnyös, így várhatóan magas a társadalmi elfogadottsága [Salt et al., 1998; Schwitzguébel et al., 2002].

A fitoremediáció hátrányai az alkalmazott technológiától (fitostabilizáció vagy fitoextrakció) függően nagyon eltérőek, ezért a hátrányokat az egyes technológiák leírása után ismertetem. Általánosan a fitoremediáció hátrányai a többi biotechnológia hátrányaival egyeznek meg:

- viszonylag időigényes folyamat (főleg a fitoextrakció, a fitostabilizáció gyorsabb), időigénye azonos más bioremediációs technológiával
- időjárás és klímfüggő

- szennyezőanyag maradékkal számolni kell [Környezetvédelmi lexikon, 1993].
- Ezenkívül a növényeket gondozni kell (tápanyagokkal, vízzel ellátni),
- fitoextrakció esetén gondoskodni kell a szennyezett biomassza ártalmatlanításáról.

7.2.3. A biológiai hozzáférhetőség csökkentése vagy növelése?

A szennyezőanyagok biológiai hozzáférhetősége a legfontosabb tényező ökológiai, toxikológiai és egészségügyi szempontokból. A biológiai hozzáférhetőséget nem csak az anyag fajtája, hanem a talaj tulajdonságai és öregedési folyamatai is befolyásolnak. Emiatt fontos megfelelő ismerettel rendelkezni a kémiai formákról, valamint előrebecsülni az egyensúlyok eltolódásának irányát a biológiailag hozzáférhető hányad eltávolítása után. A jelenlegi környezetvédelmi szabályozások a teljes szennyezőanyag koncentráción alapulnak. A talajra alkalmazott fitoremediáció esetén kockázat alapú megközelítésmódra van szükség [Alexander, 2000].

Az öregedési folyamatok során a biológiai hozzáférhetőség csökken, míg a csökkent redoxpotenciál és a szerves anyagok csökkenthetik az anyagok állandóságát a talajban [Alexander, 2000]. *Fitoextrakció* során a talajhoz adott adalékanyagokkal megnövelik a szennyezőanyagok hozzáférhetőségét, melyeket ezután a szennyezőanyag hiperakkumulációjára képes növényekkel vonnak ki a talajból.

A biológiai hozzáférhetőség növelhető mesterséges felületaktív anyagokkal, vagy mikrobák és növények által előállított biológiai eredetű felületaktív anyagokkal vagy szerves vegyületekkel. A szintetikus adalékanyagokkal szemben a baktériumok és növények által kiválasztott anyagok előnye, hogy folyamatosan, *in situ* jönnek létre és általában nem toxikusak [Mejare és Bulow, 2001]. A megnövelt biológiai hozzáférhetőség azonban kockázatos lehet, mivel a szennyezőanyagok folyamatos kilúgozódását okozhatja, amely a környező talaj és a talajvíz elszennyeződéséhez vezethet. Ezért felületaktív anyagok és más mobilizáló szerek nagy területen történő alkalmazása előtt kockázatfelmérést kell végezni.

Fitostabilizáció során a szennyezett talajhoz a szennyezőanyagot, például fémet inaktiváló adalékanyagot adnak és a szennyezett területet növénytakaróval fedik le. Az adalékanyagok hatására a fémek hozzáférhetősége, felvétele és végső toxicitása a növények számára erősen lecsökkenthető, amely lehetővé teszi az erősen szennyezett területek újratelepítését. A növénytakaró megtelepedése a korábban kopár területen megakadályozza a szennyezett talaj szél és víz általi erózióját, és határozottan csökkenti a talajvízbe történő kioldódást [Vangronsveld et al., 2000].

7.2.4. Fitoextrakció

A *fitoextrakció* során magasabb rendű növényeket alkalmaznak elsősorban toxikus fémekkel (illetve egyes esetekben szerves szennyező anyagokkal) szennyezett talajok környezeti kockázatának csökkentésére. A fémeket a talajból speciális, a fémek hiperakkumulációjára képes növényekkel vonják ki (*folyamatos fitoextrakció*), illetve kelátképzők talajba juttatásával teszik a fémeket könnyen felvehetővé nagy biomasszát képező növényfajok számára (*indukált fitoextrakció*). Ez utóbbi esetben elsősorban fűzfa és nyárfa hibridek használnak [Pulford és Watson, 2003].

A fitoextrakcióhoz ideális növénynek a következő tulajdonságokkal kell rendelkeznie:

- tolerancia az akkumulált fémkoncentrációval szemben,
- gyors növekedés és nagyon hatékonyan fémakkumuláló biomassza,
- fémakkumuláció a föld feletti részekben,
- könnyű betakarítás [Reeves és Baker, 2000].

A folyamat során a szennyezőanyag a talajból a növények könnyen betakarítható föld feletti szerveibe (hajtásába), illetve gyökerébe helyeződik át. A szennyezett biomasszát betakarítják

[Salt et al., 1998]. A betakarított növényi anyag ellenőrzött feldolgozására van szükség, pl. égetése és hamujának veszélyes hulladékként kezelése. Kellően nagy fémkoncentráció esetén a fémek visszanyerhetők. Egyetlen fémét szelektíven akkumuláló növényből a fém visszanyerése gazdaságossá tehető [Gruiz et al., 1995].

Fitoextrakció fémek hiperakkumulációjára képes növények felhasználásával

A folyamatos fitoextrakció során olyan növényeket nevelünk a fémekkel szennyezett talajon, amelyek az átlagosnál nagyobb mennyiségű fém felvételére és a hajtásba történő áthelyezésére képesek. Ezeket nevezzük *hiperakkumuláló növényeknek* [Cunningham et al, 1995].

A magasabb rendű növények fémfelvétele alapvetően háromféle módon történhet a talaj fémszennyeződése esetén:

- A „*kirekesztő*” növények szerveiben a talaj fémkoncentrációjának növekedésével nem nő arányosan a fémfelvétel. A fémek általában a gyökerekben akkumulálódnak és kevés helyeződik át belőlük a hajtásokba.
- Az indikátornövények gyökerében és hajtásában a talaj fémterhelésének növekedésével arányosan emelkedik a fémfelvétel.
- A hiperakkumuláló növények szerveiben (hajtásában) pedig jóval nagyobb mennyiségben halmozódnak fel a fémek, mint az a talaj fémkoncentrációjából következne [Baker, 1981].

Elsősorban érclelőhelyek közelében, fémekben gazdag ún. metallifer vagy serpentin talajokon találhatóak olyan őshonos növényfajok, amelyek igen nagy mennyiségben képesek cinket, nikkelt, kadmiumot, ólmot, mangánt, rezet és kobaltot felhalmozni föld feletti szerveikben. A hiperakkumuláció koncentrációkritériuma fémenként változik. Hiperakkumulációról akkor beszélhetünk, ha a növény adott szervében a fémkoncentráció meghaladja az 1000 mg/kg szárazanyag (Cd-nál 100 mg/kg) értéket. Az ólom fitoextrakciós lehetőségei viszonylag csekélyek. A hiperakkumuláló növényekben a hajtás/gyökér fémkoncentrációjának aránya általában >1, míg a hiperakkumulációra nem képes növényekben ez az arány fordított, a fémek elsősorban a gyökerekben akkumulálódnak [McGrath et al., 2001].

A fémek hiperakkumulációjára képes vadon előforduló növényfajok (pl. *Thlaspi*, *Alyssum*, *Sebertia*, *Berkheya*) hajtásukban >0,01% kadmiumot, >0,1% kobaltot, rezet, ólmot, nikkelt, valamint >1% mangánt és cinket halmoznak fel. A fémkoncentráció fajspecifikus, a mérsékelt égövben a hiperakkumuláló növények elsősorban a keresztesvirágúak (*Brassicaceae*), trópusokon a kutyatejfélék (*Euphorbiaceae*) családjába tartoznak. Fűfélékként, gyomként, cserjeként, félcserjeként, faként fordulnak elő [Simon, 1999]. Bizonyítottan képesek kadmiumot, rezet, nikkelt és cinket akkumulálni a *Thlaspi*, *S. vulgaris*, *Prosopis* spp., *S. kali*, *B. juncea*, *B. napus*, *Salix* spp. és a *Populus* spp. fajok [Gardea-Torresdey et al., 2005]

A növények fém hiperakkumulációját illetően azonban még sok a tisztázatlan kérdés. A *Thlaspi caerulescens* gyökerében sokkal több a cink transzporter (illetve transzportert kódoló gén) található, mint a hiperakkumulációra nem képes *Thlaspi arvense* gyökereiben. Nem jelenthető ki viszont egyértelműen, hogy a hiperakkumulációra képes növények fémfelvétele nagyobb mértékű a hiperakkumulációra nem képes növényekhez képest, ez mindig a növényfajtól és az adott fémtől függ.

A hiperakkumuláló növények sokkal nagyobb fémtoleranciával rendelkeznek, mint a közönséges növényfajok. Igen gyorsan és nagy hatékonysággal szállítják a fémeket a gyökereikből a hajtásukba, ami részben azzal magyarázható, hogy a gyökérszövetekben kevesebb fém kerül elkülönítésre a vakuólumokban. Egyes hiperakkumuláló növényfajok fa részében (xilem) történő felszállításában és az adott fém ártalmatlanításában specifikus ligandumok játszanak fontos szere-

pet; a nikkell és cink szállítását és hatástanaítását pl. a hisztidin és a citromsav segíti elő. A levelekbe átszállított fémek (Ni, Zn) az epidermiszsejtek vakuólumaiban kerülnek elkülönítésre, ami magyarázatul szolgálhat arra, hogy a *Thlaspi caerulescens* 25 000-30 000 µg/g cinket képes felhalmozni leveleiben fitotoxicitási tünetek kialakulása nélkül.

A magasabb rendű növények talajból történő fémfelvételében fontos szerepe van a rizoszférában lezajló folyamatoknak. A hiperakkumuláló növények rizoszférájában nem feltétlenül azok a törvényszerűségek érvényesülnek, mint a közönséges növényfajok esetén [McGrath et al., 2001, 2002].

A genetikai mérnökség új lehetőségeket nyújt a megfelelő növények kifejlesztésében a fémmel szennyezett területek fitoremediációjában. Ezt a megközelítésmódot azonban akkor lehet teljesen kihasználni, ha majd jobban megértjük a fémtolerancia, az akkumuláció és a transzlokációk folyamatát. Az *Arabidopsis thaliana* genomja hasznos forrása a fém felvételben és áthelyeződésben résztvevő géneknek, és fontos eszköz ezen folyamatok szabályozásának megértéséhez. Ezen kívül lehetséges forrása géneknek, amelyekkel nagy biomasszát termelő hiperakkumuláló növényeket lehet létrehozni. A hiperakkumuláló *Thlaspi caerulescens*ben már több fém-szállító gént találtak. Ezek átvitele más nagy biomasszát termelő Brassicaceae fajokba lehetséges. Másik lehetőség legtöbbször bakteriális eredetű gének átvitele növényekbe, amelyek olyan enzimeket kódolnak, melyek a fémek toxikusságát szüntetik meg a redoxi állapotuk megváltoztatásával, vagy kémiai módon módosítják őket kevésbé veszélyes komponensekké [Rugh, 2001]. Azonban a GMO-k szabadföldön történő alkalmazása társadalmi aggályokkal találkozhat.

A folyamatos fitoextrakciónak azonban több gyakorlati problémája van. A hiperakkumuláló növények levelei a talaj közelében találhatók, így nehezen takaríthatók be. Az egyik legjelentősebb probléma azonban, hogy a hiperakkumuláló növények sekélyen gyökereznek, nagyon lassan fejlődnek, föld feletti hozamuk kicsi. Így a fémtávolítás hatékonysága a nagy fémfelvétel ellenére kis mértékű [Simon, 1999].

Fitoextrakció hatékonyságának növelése kelátképzők talajba juttatásával

A fitoextrakció során kelátképzők talajba juttatásával teszik a fémeket könnyen felvehetővé a nagy mennyiségű biomasszát képező növények számára. A kelátképző szerek a növények kötésformáit megváltoztatják és azokat könnyebben felvehetővé teszik.

A toxikus fémekkel szennyezett talajokon olyan növényeket termesztene, amelyek eltűrik a nagy fémkoncentrációt és nagy mennyiségű biomasszát képeznek. Amikor a növény föld feletti hozama eléri a maximumot, fémeket kelatizáló anyagokat juttatnak a talajba. A fémek mobilitása a talajban azonnal megnő és a növények néhány napig jelentős mennyiségű fémet vesznek fel a gyökereikbe, amelynek nagy része áthelyeződik a hajtásba. Ekkor betakarítják a sokszor már elpusztult növényeket [McGrath et al., 2002].

Olyan kelátképzők, mint az etilén-diamin-tetra-ecetsav (EDTA), nitrilo-tri-ecetsav (NTA), vagy a citromsav alkalmazásával növelni lehet a biológiai hozzáférhetőséget, a felvételt és az áthelyeződést a növényekben [Romkens et al., 2002]. Például az ólomnak talajból oldatba vitelére a leghatékonyabb kelátképzőnek az EDTA bizonyult, amely fokozta az ólom deszorpcióját a talajról és nagymértékben megnövelte az ólom átvitelét a gyökerekből a hajtásba a sejttal visszatarthatásának csökkentése által. Az ólommal szennyezett talajhoz történt EDTA adagolás hatására az ólom koncentráció nagymértékben növekedett a kukorica és zöldborsó hajtásaiban [Huang et al., 1997].

Más részről, a növényeknek az a képessége, hogy nagy mennyiségű fémet akkumuláljanak gyakran a kelátképző komponensek termelésének képességétől függ. Ezért a növények fémakkumuláló képességének növelésére az egyik fontos módszer a kelátképzők bioszintézisében részt

vevő enzimek indukciója és aktivitásának fokozása [Lips et al., 200]. Ezen kívül baktériumok, mikorrhiza gombák és növények közötti biotikus kölcsönhatások úgy tűnik kulcsfontosságú szerepet játszanak a fémek toxicitásának csökkentésében. Azonban a növények mikrobiális védelme a fémek fitotoxikus koncentrációja ellen gyakran a fémek kizárásán vagy a stressz etilén koncentráció csökkentésén alapszik [Shilev et al., 2001]. Ezért ez a koncepció nem biztos, hogy alkalmazható a fitoremediáció fejlesztésére, bár a fitostabilizáció esetén sikeres lehet. Néhány, növényekkel asszociált mikroorganizmus azonban ismert, amelyek kelátképző komponenseket képesek termelni [Schwitzguébel et al., 2002].

A módszer alkalmazása abban az esetben célszerű, ha a fémszennyezők mobilitása és biológiai felvehetősége a talajban rendkívül kicsi, illetve ha a kis koncentrációban jelen levő szennyezőanyagot nem lehet hiperakkumuláló növényekkel kivonni, pl. radionuklidok esetén. Keltáképzők alkalmazásával kiküszöbölhető az a gyakorlati probléma, hogy a hiperakkumuláló növények igen kis mennyiségű biomasszát képeznek és a betakarításuk is nehéz. A technika alkalmazásának további előnye, hogy a területen rövid ideig van jelen a sok fémot tartalmazó növényi biomassza, így kisebb a tápláléklánc többi tagjára leselkedő veszély [McGrath et al., 2002].

Hátránya azonban, hogy a kelátképzők talajba juttatásával fennáll a veszélye, hogy a növények által fel nem vett fémkelátok kimosódása megindul a talajvíz és a felszíni víz felé. Ezért ebben az esetben csövek elhelyezésére van szükség, amelyek felfogják az elszivárgó vizet a kezelt területről [Cooper et al., 1999]. Ezen kívül az olyan szintetikus anyagok alkalmazása, mint az EDTA, környezetvédelmi kérdéseket is felvet [Romkens et al., 2002].

Új fejlesztési vonal nikkell, tallium, platina, palládium, ezüst és arany **bányászata növényekkel** (fitobányászat), amelynek célja költség-hatékony bányászat a tisztítás helyett [Brooks et al., 1998]. Ezeknek a fémeknek az előnye más fémekkel, hogy világpiaci értékük igen magas [Schwitzguébel et al., 2002]. Bár ez a technológia még ritkán alkalmazott, növényekkel történő nikkell bányászatára már létezik szabadalmaztatott technológia [Chaney et al., 1998]. Nagy mennyiségben (3857 mg/kg) képes aranyat akkumulálni a gyökerében a *Phacelia sericea*. Labor kísérletekben KAuCl_4 -ot vagy AgNO_3 -ot tartalmazó táptalajon növesztve a lucerna jelentős mennyiségű aranyat (370 mg/kg), illetve ezüstöt (120 mg/kg) akkumulált [Gomez, 2002]. Nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal kimutatták, hogy a lucerna képes a szövetekben különböző méretű és formájú nanorészecskéket formálni aranyból és ezüstből [Gardea-Torresdey et al., 2002].

7.2.5. Fitostabilizáció

A fitostabilizáció során a szennyezőanyagot, például toxikus fémeket tűrő növényekből álló takaróréteggel fedik le a szennyezett területet. A növénytakaró fizikai jelenlétével megakadályozza szennyezett talaj levegőbe jutását (csökkenti a deflációt, porzást), felszíni, vagy felszín alatti vízbe jutását (csökkenti az eróziót és a kioldást), azaz a fémek valamennyi útvonalon történő transzportját [Gruiz et al., 1995]. Ezáltal a növénytakaró megakadályozza, hogy a szennyezett közegből a szennyezőanyagok szennyezetlen területre kerüljenek át szél és víz általi erózió révén. A fémek bekerülését a táplálékláncba úgy csökkentik, hogy olyan növényeket alkalmaznak, amelyek kis mennyiségű fémot szállítanak át a gyökereikből a föld feletti részekbe.

A fitostabilizációt célszerű *kémiai stabilizálással* kombinálni, ezért fitostabilizáció során a talajhoz stabilizálószer adnak, amely a talajban csökkenti a fémek mozgékonyágát és kevésbé felvehető formájúvá alakítják át.

A fitostabilizáció során tehát nem a szennyező anyagok eltávolítása, hanem a helyszínen történő immobilizálása a cél. A fitostabilizációval csökken a környezet további elszennyeződésének veszélye és az élővilág szennyezett anyagoknak való kitettsége [Simon, 2004].

A fitostabilizáció során alkalmazott növények jellemzői

A szennyezett terület növénytakaróval történő újratelepítése előtt általában több problémát kell megoldani. Gondot okozhat a szennyezett talaj rossz fizikai állapota (textúrája, struktúrája, stabilitása, vízgazdálkodása), tápanyag-ellátottsága (N, P, Ca, Mg, K és mikroelemek hiánya) és toxicitása (pH, sótartalom, fém és szerves eredetű szennyező anyagok). A kiválasztott növényfajnak toleránsnak kell lennie a szennyezőanyagokkal szemben, keveset szabad átszállítania a gyökerekből a hajtásba és el kell viselnie az említett szélsőségeket. Ez utóbbiak hatását a talaj előkezelésével (talaj átmozgatása, trágyázás, meszezés, stb.) csökkenteni lehet. A növényeknek ezen kívül gyorsan kell fejlődniük, sűrű gyökérrzel kell rendelkezniük, gyorsan borítsák be hajtásukkal vagy lombozatukkal a remediálandó területet, legyenek igénytelenek és hosszú élettartalmúak [Berti és Cunningham, 2000].

A fenti eljárásokat figyelembe véve kezdetben általában fűféléket (pl. *Agrostis tenuis*, *Agrostis stolonifera*, *Festuca rubra*) alkalmaznak, amelyek elősegítik más növényfajok megtelepedését [Salt et al., 1995]. Hosszú távon azonban fák (pl. nyárfa- és fűzfahibridek) telepítése előnyösebb lehet, mivel tápanyagba szegény, rossz struktúrájú talajokon is képesek fejlődni, gyökereik mélyen átjárják a talajt, párologtatásuk (evapotranszpirációjuk) intenzív, és igénytelenségük miatt fenntartásuk költségei alacsonyak [Pulford és Watson, 2003].

Toxikus fémekkel szennyezett talajokból származó arbuszkuláris mikorrhiza (AM) gombatörzsek fajai gyökérekolonizációjuk alapján jobban tolerálják a talajok fémszennyezését, mint a szennyeződéshez nem adaptálódott gombák. Azonos AM-gomba törzsek fémfelvételre gyakorolt hatása gazdanövényfüggő tulajdonság. A fitostabilizációra alkalmazott növények fémtoleráns AM-gombákkal történő mikorrhizálásával jelentős mértékben csökkenthető a fémek hajtásba jutása [Anton et al., 2004].

A fitostabilizáció során alkalmazott adalékanyagok jellemzői

A fémek hozzáférhetősége a növények számára a következő tényezőktől függ:

- talaj típusa,
- pH-ja,
- kation cserélő kapacitása,
- szerves anyag koncentráció,
- az adott fém(ek) tulajdonságai.

Abban az esetben, ha a fémek hozzáférhetősége a növények számára nagyon nagy, még a fémtoleráns növények sem képesek minden esetben megtelepedni. Ilyen feltételek esetén a talajhoz fémeket immobilizáló adalékanyagokat adnak, amelyek csökkentik fitotoxikus hatást [Vangronsveld, 1995].

A fitostabilizáció első lépéseként tehát adalékanyagot juttatnak ki a szennyezett területre, melynek azon kívül, hogy hatékonyan megköti a szennyezőanyagokat, hosszú távon is meg kell őriznie ezt a tulajdonságát. Az adalékanyag legyen olcsó, könnyen előállítható, kezelhető és kijuttatható, ne legyen veszélyes a kijuttatást végző emberekre és az élővilágra. Előnyös, ha az adalékanyag tápanyagokat biztosít a növények számára, és növeli a szennyezett közeg vízfellevő, vízmegtartó képességét [Simon, 2004].

Fitostabilizációs célra előnyösen alkalmazható anyagok:

- ipari melléktermékek, hulladékok, amelyek elhelyezését, visszaforgatását, ártalmatlanítását egyébként is meg kell oldani:
 - Szennyvíziszapok
 - Állati és növényi eredetű trágyák
 - Salakok, hamuk

- foszfátok
- szerves anyagok és biohulladékok
- vas- és mangán-oxihidroxidok
- természetes és mesterséges agyagásványok (alumínium-szilikátok, zeolitok)
- lúgos anyagok [Vangronsveld et al., 1998]

Ezek az adalékok kicsapással, abszorpcióval vagy adszorpcióval, komplexképzéssel, redox átalakítással, humifikálással hatástalanítják a fémeket.

A *foszfátok* (pl. kalcium-foszfát, apatit, nyersfoszfát, foszfátműtrágyák, magas foszfáttartalmú ipari melléktermékek) megkötik, illetve kicsapják a fémeket (Cd, Cu, Ni, Pb és Zn), immobilizálva azokat. Ólommal szennyezett talajokat eredményesen lehet foszfátokkal stabilizálni, mivel rövid idő alatt oldhatatlan piromorfit (ólom-foszfát) kristályok keletkeznek, amelyek nagyon stabilak, erősen savanyú kémhatású közegben (pl. az emberi gyomorban) sem oldódnak fel. Mivel a kijuttatandó foszformennyiség általában nagyon nagy (0,5%), gondosan meg kell tervezni a folyamatot, nehogy a felesleges foszfátok kimosódva eutrofizációt idézzenek elő, illetve mobilizálják a szennyezett közeg arzéntartalmát.

A *szerves anyagok és biohulladékok* (komposztok, szerves trágyák, szennyvíziszapok) elsősorban arzén-, kadmium-, réz-, ólom- és cinkkicserélődéssel történő szorpcióval vagy komplexképződéssel történő immobilizálásra képesek [Berti és Cunningham, 2000].

Vas- és mangán-oxihidroxidok az arzént, kadmiumot, ólmot, nikkelt és cinket erősen magukhoz kötik, és lecsökkentik az említett fémek talajbeli mobilitását és felvehetőségét.

Régóta ismert, hogy a *lúgos kémhatású anyagok* (pl. mész, dolomit) kijuttatásával a fémkationok (Zn, Cd, Pb) talajbeli mobilitása csökken, mivel a fémek a kolloidok felszínén megkötődnek, vagy oldhatatlan fém-hidroxidokká alakulnak át. A meszezés önmagában nem elegendő a szennyezett terület remediálására, mivel hatása gyorsan lecseng, ezért a kijuttatást időnként meg kell ismételni. Ezért általában más adalékanyagokkal, például szerves anyagokkal, biohulladékokkal együtt alkalmazzák [Berti és Cunningham, 2000].

A nagy fajlagos felületű és nagy ioncserélő kapacitású *agyagásványok*, a különféle ipari gyártási melléktermékként keletkező *alumínium-szilikátok* hatékonyan kötik meg a fémeket (As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb és Zn). A természetes vagy mesterséges zeolitok a felületükön kötik meg a fémkationokat, vagy magukba zárják azokat. A mesterséges zeolitok ez irányú hatása jobb, de drágábbak a természetes zeolitoknál [Simon, 2001]. Eredményesen alkalmaztak Belgiumban *beringite*-et (amely a szénbányászat során keletkező meddő elégetésével létrejövő módosult alumínium-szilikát, a pernye alkotója). A beringite alkalmazásával végrehajtott szabadföldi, fitoremediációs kísérletet és sikeres eredményeit esettanulmányban mutatom be.

8. Esettanulmányok

8.1. Egy kopár, színesfémmel szennyezett ipari terület remediációja – a revegetáció hatásai és fém immobilizáció beringite által

Egy kopár, többféle színesfémmel (Zn, Cd, Pb, Cu) erősen szennyezett ipari lerakón (Maatheide, Belgium) vizsgálták a vegetáció helyreállításának lehetőségét. [Vangronsveld et al., 1995, 1996, 2001] A lerakat egy korábbi cink olvasztó pirometallurgiai aktivitásából ered, amely 1904-től 1974-ig üzemelt, rendkívül magas szennyezettségét okozva a környező területeknek. Ez a természetes vegetáció teljes eltűnését okozta 135 hektáron. A fémek további terjedésének megakadályozása céljából remediációs stratégiaként a fémek *in situ* immobilizációját és a vegetáció újratelepítését határozták el. A közvetlen újratelepítés nem volt lehetséges a talaj magas fémtartalma, valamint a tápanyaghiány (makroelemek, szerves anyag és víz hiánya) miatt.

1990-ben 3 hektárnyi, erősen fémmel szennyezett (16000 mg Zn/kg talaj koncentrációig), savas, homokos talajt beringite és komposzt keverékével kezeltek. A beringite egy módosított alumínium-szilikát, amely egy korábbi szénbánya meddőjét égető fluid ágyból származik Beringenből, Belgiumból. A beringite erős fémkötő kapacitással rendelkezik, ezért a talajhoz történő hozzáadásával a fémek mobilitása, tehát hozzáférhetősége csökkenhet. A beringite magas fém immobilizáló tulajdonsága három szorpciós mechanizmus kombinációján alapszik, a kémiai lecsapáson, ion cserén és kristálynövekedésen. Komposzt hozzáadására a talaj kis tápanyagtartalmának növelése, így a vegetáció megtelepedésének elősegítése céljából volt szükség.

A beringite (120 t/ha, 5%) és komposzt (100 t/ha) keverékét *in situ* a lerakó talajának felszíni rétegének felső 30 cm-be keverték. Az előkezelt talajba fém-toleráns *Agrostis capillaris* és *Festuca rubra* magkeverékét vetették.

A vetés után már négy hónappal **egészséges vegetáció** fejlődött, még azokon a területeken is, ahol a fémkoncentráció rendkívül magas volt. A talaj **fitotoxicitásának** majdnem teljes **lecsökkenését** 15 hónappal a kezelés megkezdése után tapasztalták. Beringite hozzáadása a talajhoz jelentősen **kisebb fémkoncentrációt** okozott a **növények föld feletti részeiben** tizennyolc hónappal a vetés után.

Öt évvel később a fitotoxicitás megmaradt azon az alacsony szinten, amelyet közvetlenül a kezelés után is megfigyeltek. A kezelt talaj fizikai-kémiai paraméterei megerősítik és megmagyarázzák a fitotoxicitás hiányát: a pH kis mértékben lúgossá vált, a szerves anyag tartalom és a kation cserélő kapacitás nőtt. A pH növekedés a fémek oldhatóságának drasztikus csökkenését okozta, a **vízoldható fém frakciója** a kezelt talajnak **hetvenszer kisebb** volt a nem kezelt talajénál. A beringite-tel történt kezelés hatására a pH növekedése várható volt, mivel a beringite erősen lúgos (pH=9-10). 5 % beringite hozzáadása savas, homokos talajhoz általában azonnal egy egységnyi pH növekedést okoz. A kezelés utáni második évben tapasztalt további 1 egységnyi növekedést laboratóriumi kísérletek során nem figyelték meg, ezért váratlan volt. A **komposzt** hozzáadása nemcsak a talaj tápanyagtartalmát növelte meg, hanem **növelte a talaj víztartó kapacitását** is.

A beringite-nek köszönhető csökkentett hozzáférhetősége a nehézfémeknek és a vegetáció fokozatos növekedésének kombinációja nagymértékben csökkentette a talajból kivonható toxikus fémek mennyiségét. A 0,01 M **CaCl₂ oldattal kivonható Zn** mennyisége 525 mg/kg-ról, 16 mg/kg-ra csökkent a kezelt területeken, és a kioldható **Cd** és **Pb** koncentráció is **90%-kal kisebb** volt fűvel benőtt területeken a kopár részekhez képest. A Cu koncentrációja (és a vízoldható ólom) a két területen azonos volt, amely valószínűleg a megnövekedett pH és oldott szervesanyag-tartalom következménye, mivel a réz és az ólom erős fém-szerves anyag komplexet alkotott.

A fémek hozzáférhetőségének csökkenése a **föld alatti táplálékhálózat normalizálódását** okozta, amelyet az élőlények száma és diverzitása, valamint a metabolikus folyamatok működése, mint a bakteriális növekedés és a talajlégzés jelez. A fű alatt körülbelül 109 baktérium, 6*10⁴ protozoa, 5 m gomba fonál és 27 hengeresféreg volt található egy gramm száraz talajban, ami 10-100-szor több annál, mint amennyit a nem kezelt talajban találtak.

A magasabb rendű növény fajok és szaprofita gombák diverzitása rendkívül kicsi volt a nem kezelt területen a magas talaj toxicitás és a fém-toleráns növény és gomba típusok hiánya miatt. Ezzel szemben a kezelt talajon a **magasabb rendű növények fajgazdagsága** sokkal **nagyobb** volt, több élő növény, mely nem fém-toleráns, betelepült az újratelepített területre. A legtöbb ilyen növény megtelepedését elősegíti a mikorrhizális hálózat jelenléte. A mindenütt jelen lévő mikorrhiza gomba fonalak a gyökerekben azt mutatta, hogy működő ökoszisztéma alakult ki. A nem kezelt talajban a gyökerek mikorrhiza fertőzöttsége alacsonyabb volt a teljes növekedési időszak alatt.

A fémekkel (Zn, Cd, Pb, Cu) erősen szennyezett terület *beringite*-tel és *komposzt*tal való kezelése a következő, **előnyös** hatásokat okozta:

- csökkenő fémtartalom a növényekben (a kezeletlen területhez képest),
- az elszívógó Cd és Zn mennyiség 85%-os csökkenése,
- a talaj víztartó képességének növekedése.

A *vegetáció* újraterlepedése, melyhez *beringite*-tel és *komposzt*tal történő előkezelés szükséges, a **szél- és vízerózió jelentős csökkenését** okozta, ezáltal megakadályozva a fémek további terjedését.

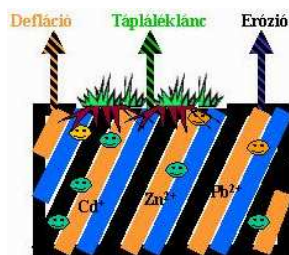
A bizonyítékok alapján a *vegetáció* újraterlepidése fém-toleráns fűfélékkel (*Agrostis capillaris* és *Festuca rubra*), kombinálva *beringite* és *komposzt* hozzáadásával, fémekkel erősen szennyezett területek *remediálására* jól működő technológia.

8.2. Magyarországi esettanulmány

A reaktorszemléletű tárgyalást két toxikus fémekkel szennyezett eseten, egy néhai ipari/bányaterületek talajának *in situ* kémiai+fitoremediációja (Gyöngyösoroszi és a Toka patak völgye, valamint Soroksár).

Toxikus fémekkel szennyezett talaj a Toka patak völgyében

A Gyöngyösoroszi területen integrált metodikával történt részletes felmérésünk alapján kétféle kockázattal kell számolnunk: 1. a talaj és üledékek mobilis fémtartalmából adódó „aktuális” kockázattal, a pillanatnyilag hozzáférhető (mozgékony) fémek nagy valószínűséggel realizálódó káros hatásával és 2. a talaj és üledékek nem mobilis (teljes–mobilis) fémtartalmából adódó, csak hosszútávon, a mállási folyamatok előrehaladtával lassan mobilizálódó fémtartalom kockázatával. Az aktuális kockázatot a talajban mind mobilizációval, mind immobilizációval lehet csökkenteni, a hosszútávút immobilizációval (stabilizációval). Előző két típus összefügg a területen jellemző szulfidos kőzet savas mállásával is, tehát a talajok kockázatát befolyásoló két alaptényező: a fémtartalom és a savanyodási hajlam.



A kiindulási állapotot a 8.1. ábra jellemzi. A toxikus fémek részben ionos, részben atomtrácsba vagy molekularácsba kötve fordulnak elő. A borítatlan felszínről szél- és vízerózióval transzportálódhat a szennyezett szilárd anyag és az oldott toxikus fémtartalom. Spontán *vegetáció* létezése esetén a fémtranszport egyik legveszélyesebb útvonala, a tápláléklánc is megnyílik, a növényi bioakkumulációtól a tápláléklánc többi tagjában történő hatványozott feldúsulásig.

8.1.. ábra: Fémekkel szennyezett talaj: kiindulási állapot

A teljes Toka völgyében három technológiatípus alkalmazására lehet szükség a szennyezőanyag típusa, elhelyezkedése és a hidrogeológiai viszonyok függvényében.

1. Stabilizáció a növényi borítás teljessé tételével: defláció és erózió korlátozás kis fémtartalmú, enyhén savanyodó hulladékoknál.
2. Stabilizáció kémiai stabilizálószeres és növények kombinált alkalmazásával: defláció, erózió és táplálékláncba jutás korlátozása nagyobb nem mobilis fémtartalmú és savanyodásra hajlamos szennyezőanyagoknál
3. Fitoextrakció: fém eltávolítása a talajból főleg mobilis (ionos) fémtartalom esetén.



8.2.. ábra: Kémiai- és fitostabilizáció kombinációja

A kémiai stabilizálószer tulajdonképpen a toxikus fémtartalmú közet és hulladék kémiai mállásának visszafordítását, a mállási folyamatokkal ellentétes kémiai folyamatok alkalmazását jelenti. Ilyen értelemben lehetnek pH pufferoló anyagok, az oldás-kicsapódás egyensúlyát eltoló szerek, a redoxformák egyensúlyát eltoló szerek, a talaj szerkezeti szerves anyagába (szerkezeti humusz) való stabil beépülést és a szilikátokba való beépülést elősegítő adalékok.

Bármilyen hatékony is a stabilizáció, azt tudnunk kell, hogy a toxikus fém a talajban marad. Ahhoz hogy hosszútávon megmaradjon a toxikus fémek stabilizált állapota, hozzáférhetlensége (fizikai, kémiai és biológiai), ahhoz a kezelt területet állandó megfigyelés és szükség esetén kezelés alatt kell tartani. Mindezen kényelmetlenségek ellenére kiterjedt és diffúzan szennyezett területeknél nincs más megoldás.



8.3. ábra: Fitoextrakció

A fitostabilizáció kémiai stabilizációval vagy anélkül általában a szennyeződést tűrő, jól borító fajok együttesét jelenti. Mesterséges beültetésre az adott körülményeket tűrő fajokat érdemes használni. A tűrőképesség növelése mikorrhiza gombák vagy más gyökér–mikroorganizmus-társulások alkalmazásával is elérhető. Mind a növény védelme, mind a még fennmaradó transzportútvonalak (megoszlás, kimosódás) korlátozására célszerű a fitostabilizáció mellé kémiai stabilizációt alkalmazni.

Alapvetően különbözik a stabilizációtól a fitoextrakciós stratégia. Ezzel a fémek végleges eltávolítására törekszünk; egy másik „fázisba”, a növénybe való átvitel segítségével. Ez a technológia akkor hatékony, ha a fém biológiailag hozzáférhető formájú vagy azzá tehető, ha a növény nagy hozamú és hiperakkumuláló. További feltétel, hogy elég idő (esetleg több évtized) álljon rendelkezésünkre és a technológia alkalmazása közben is legyen megoldható a kibocsátás-korlátozás. A fémtartalmú növény ritkán hasznosítható, kontrollált ártalmatlanításra van szükség.

Irodalom:

- Adriano: Trace Elements in the Terrestrial Environment, Spinger-Verlag, New York, 1986.
- Anton Attila, Máthéné Gáspár Gabriella, Takács Tünde, Vörös Ibolya: Nemzeti Kutatási és Fejlesztési Programok (NKFP) – 2001, Komplex és hatékony bioremediációs technológiák kifejlesztése szennyezett talajok kármentesítésére – Szakmai részjelentés 15.: Különböző növényekkel és AM-gombatorzsekkel végzett szabadföldi kísérletek tervezése, ellenőrzése és értékelése c. feladatról, Budapest, 2004. november
- Bouwman, Bloem, Römkens, Boon, Vangronsveld: Beneficial effects of the growth of metal tolerant grass on biological and chemical parameters in copper and zinc contaminated soils, *Minerva Biotechnologica*, Vol. 13, No. 1, 2001.
- Fergusson: The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon Press, Nagy-Britannia, 1990.
- Gardea-Torresdey, Peralta-Videa, de la Rosa, Parsons: Phytoremediation of heavy metals and study of metal coordination by X-ray absorption spectroscopy, *Coordination Chemistry Reviews*, 2005.
- Gruiz Katalin, Horváth Beáta, Molnár Mónika: Környezettoxikológia, Műegyetemi kiadó, 2001.
- Gruiz Katalin: A területhasználat, a környezeti kockázat és a természetes szennyezőanyag csökkenés összefüggései, BME OMIKK, Budapest, Környezetvédelmi füzetek, 2003. július, 2003.
- Kádár Imre: Kármentesítési kézikönyv 2 – A szennyezett talajok vizsgálatáról, Környezetvédelmi Minisztérium, Budapest, 1998.
- Kenesi Gyöngyi: Feltáródási folyamatok nyomon követése a talajban mikrokozmosz kísérletek segítségével, (Diplomamunka), BME MGKT, Budapest, 2000.
- Környezetvédelmi lexikon, Akadémia kiadó, Budapest, 1993.
- Maráczy Endre: Nemzeti Kutatási és Fejlesztési Programok (NKFP) – 2001, Komplex és hatékony bioremediációs technológiák kifejlesztése szennyezett talajok kármentesítésére – II.–V. Szakmai részjelentés – TERSZOL Szövetkezet, Budapest, 2004. június 15.
- Ötvös Károly: Kármentesítési füzetek 4 – Határértékek, határérték rendszerek az Országos Környezeti Kármentesítési Programban, Környezetvédelmi Minisztérium, Budapest, 1998.
- Pál Károlyné: Arzén a környezetben, BME OMIKK, Budapest, Környezetvédelmi füzetek, 2002. november
- Pál Károlyné: Kadmium a környezetben, BME OMIKK, Budapest, Környezetvédelmi füzetek, 2003. április
- Pál Károlyné: Króm a környezetben, BME OMIKK, Budapest, Környezetvédelmi füzetek, 2001. január
- Pál Károlyné: Réz a környezetben, BME OMIKK, Budapest, Környezetvédelmi füzetek, 2003. augusztus
- Pulford, Watson: Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees – a review, *Environmental International* 29, 529-540, 2003.
- Schwitzguébel, van der Leile, Baker, Glass, Vangronsveld: Phytoremediation: European and American Trends, *J Soils & Sediments*, 2002.
- Simon László: Fitoremediáció, BME OMIKK, Budapest, Környezetvédelmi füzetek, 2004. április, 2004.
- Simon László: Talajszennyeződés, talajtisztítás, GATE, 1998.
- Stefanovits Pál: Talajtan, Mezőgazda kiadó, Budapest, 1992.
- Vangronsveld, Colpaert, Van Tichelen: Reclamation of bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physico-chemical and biological evaluation of durability of soil treatment and revegetation, *Environmental Pollution*, Vol. 94, No. 2, pp. 131-140, 1996.

- Vangronsveld, Streckx, Van Assche, Clijsters: Rehabilitation studies on an old non-ferrous waste dumping ground: effects of revegetation and metal immobilization by beringite, *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 221-229, 1995.
- Vangronsveld, Van Assche, Clijsters: Reclamation of bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation, *Environmental Pollution*, 87, 51-59, 1995.
- Wagner Ödön, Hencsei Pál: *Bioszervetlen kémia*, Műegyetemi Kiadó, 2001