

## Szennyezett talaj jellemzéséhez szükséges módszeregyüttes Útmutató és irányelvek

<b>1. 3T: a TalajTesztelőTriád.....</b>	<b>4</b>
1.1. A TalajTesztelőTriád három eleme.....	5
1.1.1. A fizikai-kémiai módszerek rendszerezése, rövid áttekintése.....	5
1.1.2. Ökotoxikológiai tesztlésre alkalmas módszerek.....	7
1.1.3. A talajökoszisztéma vizsgálatára alkalmas módszerek.....	10
<b>2. A TalajTesztelőTriád leggyakoribb alkalmazásai.....</b>	<b>10</b>
2.1. Szennyezett terület térképezése, screenelés.....	11
2.2. Szennyezett terület állapotfelmérése és a technológia tervezéséhez szükséges felmérés.....	12
2.3. Biotechnológia tervezéséhez, az előkísérletek értékeléséhez használt módszeregyüttes.....	16
2.4. Bioremediáció monitoringja.....	17
2.5. A remediált talaj minősítése.....	21
<b>3. Az egyes fizikai-kémiai módszerek alkalmazási területei.....</b>	<b>23</b>
3.1. A gáz- és folyadékfázis jellemzése a háromfázisú talajban.....	23
3.1.1. A gázfázis jellemzése.....	23
3.1.2. A folyadékfázis jellemzése.....	23
<i>Fajlagos tömeg.....</i>	<i>24</i>
<i>Határfelületi feszültség – nedvesítő képesség.....</i>	<i>24</i>
<i>Viszkozitás.....</i>	<i>25</i>
<i>Illékonyág.....</i>	<i>26</i>
<i>Vízoldhatóság.....</i>	<i>26</i>
<i>Oktanol - víz megoszlási hányados.....</i>	<i>27</i>
3.2. A talajok jellemzése.....	28
3.2.1. A talajok fizikai jellemzése.....	28
<i>A fajlagos felület jellemzése.....</i>	<i>28</i>
<i>A mechanikai összetétel meghatározása.....</i>	<i>29</i>
<i>Az összes porozitás meghatározása.....</i>	<i>29</i>
<i>A pF görbe jellemzése.....</i>	<i>29</i>
A kapilláris vízemelése jellemzése.....	30
<i>A hidraulikus vezetőképesség jellemzése.....</i>	<i>31</i>
3.2.2. A talajok kémiai jellemzése.....	33
<i>A pH-érték meghatározása.....</i>	<i>33</i>
<i>A szervesanyag-tartalom meghatározása.....</i>	<i>34</i>
<i>A redox potenciál meghatározása.....</i>	<i>34</i>
<i>Az AL oldható foszfor- és kálium-tartalom meghatározása.....</i>	<i>35</i>
3.3. A szerves szennyezőanyagok jellemzése fizikai-kémiai módszerekkel.....	35
3.3.1. A különböző kémiai módszerek áttekintése.....	35
3.3.2. A mért nehézfém-tartalmak összehasonlítása.....	36
3.3.3. A környezeti tényezők hatása a nehézfémek mobilizálódására.....	38
3.4. A szerves szennyezőanyagok jellemzése fizikai-kémiai módszerekkel.....	39
3.4.1. Extrakt-tartalom meghatározása.....	39
3.4.2. Gázkromatografálható szénhidrogén-tartalom meghatározása.....	39
3.4.3. Poliaromás szénhidrogének (PAH vegyületek) mérése.....	41
3.4.4. Illékony halogénezett szénhidrogének (klórbenzolok) meghatározása.....	42
3.4.5. Poliklórozott bifenilek meghatározása.....	42
3.4.6. Ciklodextrin meghatározása talajokban.....	42
3.4.7. Szennyezett talajok termoanalitikai vizsgálata.....	42
<b>4. Az egyes biológiai tesztek alkalmazási területei.....</b>	<b>44</b>
4.1. A talajban élő közösség biológiai vizsgálata.....	44
4.1.1. A talajmikroflóra vizsgálata.....	44
<i>Aerob heterotróf telepképző baktériumok és gombák száma.....</i>	<i>44</i>
<i>Mikroorganizmusok diverzitása.....</i>	<i>44</i>
<i>Toxikus fémetek tűrő sejtek koncentrációja.....</i>	<i>44</i>
<i>Szénhidrogént vagy egyéb szennyezőanyagot bontó sejtek koncentrációja.....</i>	<i>44</i>
<i>Biodegradációs tesztek és mikrokozmoszok.....</i>	<i>45</i>
<i>Talajlégzés zárt palack tesztben.....</i>	<i>45</i>

Talajlégzés mikrokozmoszban .....	45
Nitrifikáció és denitrifikáció tesztelése .....	45
Konkrét fajok azonosítása .....	45
Kioldási mikrokozmosz .....	46
4.2. Növényzet vizsgálata .....	46
Növényzet megléte és a fajok diverzitása .....	46
Tűrőképes fajok megjelenése.....	46
Növényi bioakkumuláció .....	46
<b>5. Az egyes ökotoxikológiai tesztek alkalmazási területei.....</b>	<b>47</b>
5.1. Bakteriális biotesztek .....	47
<i>Vibrio fisheri</i> biolumineszcencia-gátlás.....	47
<i>Bacillus subtilis</i> talajkorongos módszer.....	47
<i>Azotobacter chroococcum</i> talajblokk módszer.....	47
<i>Azotobacter agile</i> növekedési teszt.....	47
<i>Pseudomonas fluorescens</i> növekedési teszt.....	47
<i>Azotobacter agile</i> dehidrogenázaktivitás .....	47
<i>Pseudomonas fluorescens</i> dehidrogenázaktivitás .....	47
Mutagenitási tesztek.....	48
5.2. Növényi biotesztek.....	48
Csirázásgátlás különféle tesztnövényekkel.....	48
Gyökér- és szárnövekedési-gátlási teszt.....	48
Növényi biomassza termelési teszt .....	48
Bioakkumulációs teszt .....	48
5.3. Állati biotesztek .....	48
Egysejtűek ( <i>Colpoda</i> , <i>Tetrahymena</i> ) letalitása és növekedésgátlása .....	49
Nematoda teszt .....	49
<i>Collembola</i> teszt.....	49
Földgiliszta teszt .....	49
<b>5. Esettanulmányok a TalajTesztelőTriád alkalmazására .....</b>	<b>49</b>
6.1. Szennyezett terület szennyezettségi térképének felvétele .....	49
6.2. A biológiai hozzáférhetőség.....	51
6.3. A fémtartalom-mobilizálódás szennyezést modellező mikrokozmosz tesztben.....	52
6.4. A talaj toxicitást pufferoló hatása.....	53
6.5. A TalajTesztelőTriád alkalmazása <i>in situ</i> bioremediáció követésére transzformátorolajjal szennyezett területeken.....	54
6.5. A TalajTesztelőTriád alkalmazása <i>in situ</i> bioremediáció követésére transzformátorolajjal szennyezett területeken.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.5.1. Transzformátorállomás szennyezett talajának kezelése agrotechnikai eljárással....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A szennyezett terület ismertetése .....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A szennyezett terület állapotfelmérése integrált módszeregyüttes alkalmazásával.....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A technológia tervezése laboratóriumi kísérletekben integrált módszeregyüttes alkalmazásával.....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A cementgyár transzformátorállomásán alkalmazott technológia leírása.....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A technológia követésére és értékelésére alkalmazott módszeregyüttes .....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>Az alkalmazott szabadföldi technológia eredményeinek bemutatása.....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.5.2. Transzformátorállomás szennyezett talajának kezelése komplex <i>in situ</i> biotechnológiával .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A szennyezett terület ismertetése .....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A szennyezett terület állapotfelmérése integrált módszeregyüttes alkalmazásával.....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A technológia tervezése laboratóriumi kísérletekben TalajTesztelőTriád alkalmazásával..</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A szennyezett területen alkalmazott komplex biotechnológia leírása.....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>A technológia követésére és értékelésére alkalmazott TalajTesztelőTriád .....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<i>Az alkalmazott szabadföldi technológia eredményeinek bemutatása.....</i>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.5.3. A szabadföldi kísérletek eredményeinek összegzése .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

# Szennyezett talaj jellemzéséhez szükséges módszeregyüttes

## Útmutató és irányelvek

Jelen tanulmány és útmutató feladata, hogy ismertesse a szennyezett talaj jellemzésére alkalmas integrált módszeregyüttes kifejlesztéséhez vezető alapelveket, az integrált módszeregyüttes építőelemeit és útmutatást adjon az alkalmazással kapcsolatban.

Az új szemlélet kiindulópontja az, hogy a talajt nem fekete doboznak, hanem élő, dinamikus rendszernek tekintjük, és igyekszünk megismerni és hasznosítani a talajban létrejövő bonyolult kölcsönhatásokat vagy szükség esetén fellépünk ellenük.

A szennyezett talaj még az ép talajnál is összetettebb rendszer, ahol a talaj háromfázisú szeretlen-szerves kolloid mátrixával nemcsak a fajok százait és egyedek milliárdjait magába foglaló talajmikroflóra, de a komponensek akár százait is tartalmazó szennyezőanyag is kölcsönhatásba lép.

A talaj környezeti állapotának megítélése, a talajba került szennyezőanyag káros hatásának mérése és a talaj gyógyítását, kockázatának csökkentését célzó mérnöki tevékenység egyaránt megkívánja a talaj komplex kezelését és ismeretét. Ehhez dolgoztuk ki az integrált módszeregyüttest és mutattuk be alkalmazását egy sor példán, szerves és szeretlen anyagokkal szennyezett területek felmérése, monitoringja, természetes folyamatainak vizsgálata és remediálása során.

A módszeregyüttes – melyet **TalajTesztelőTriádnak** nevezünk el – fizikai-kémiai, talajbiológiai és ökotoxikológiai módszereket tartalmaz. A fizikai-kémiai módszerek mind a talaj, mind a szennyezőanyag, mind a talaj mikroflóra jellemzését szolgálhatják. A talaj ökológiai tulajdonságainak, mikroflórájának felmérése a talaj állapotát statikusan és dinamikusan is képes vizsgálni, hiszen élő rendszerről van szó, melynek külső behatásokra adott válasza kísérletekben provokálható vagy a valóságban követhető. A talajökoszisztéma biológiai és ökológiai jellemzése mind a talaj állapotfelmérésében, mind pedig a bioremediáció követésében, monitoringjában fontos szerepet tölt be. A Triád harmadik tagja az ökotoxikológiai tesztelés elsősorban a szennyezőanyagok hatását méri, a valódi, megnyilvánuló, aktuális hatást, amely sok esetben nem mutat összefüggést a kémiai analízissel mérhető koncentrációval.

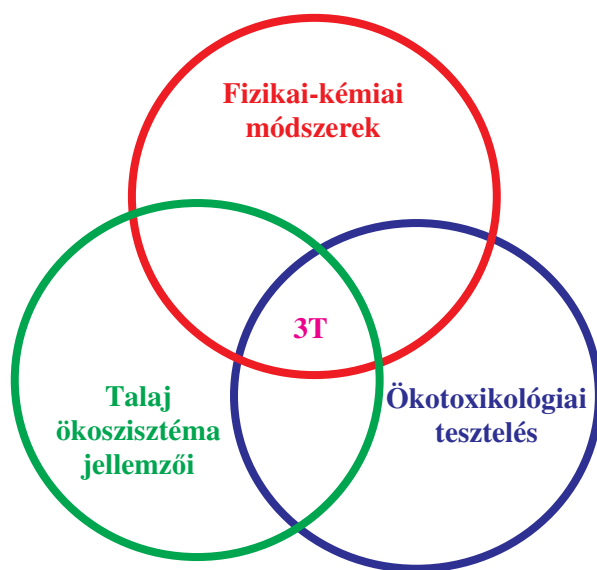
A **TalajTesztelőTriád** fő elemein kívül, a fizikai-kémiai, biológiai és ökotoxikológiai módszercsoportokhoz tartozó egyes módszerek fejlesztése is feladatunk volt. Egy sor talajspecifikus fizikai-kémiai, biológiai és ökotoxikológiai módszert fejlesztettünk ki.

Elsősorban a talaj biológiai és ökotoxikológiai jellemzéséhez szükséges módszerek fejlesztésén dolgoztunk, mert ezen módszerek területén nagy a lemaradás a világban az igényekhez képest. Biológiai és ökotoxikológiai módszereket vettünk át a vízvizsgálati módszerek közül és adaptáltuk őket szilárd fázisú mintákra, megoldva és biztosítva a közvetlen érintkezést a minta és a tesztorganizmus között. Egy sor tesztet magunk dolgoztunk ki, pl. a *Bacillus subtilis* agarkorongos eljárást, az *Azotobacter agile* dehidrogenázaktivitás kvantitatív mérését, a mikrokozmosz teszteket, a talajlégzés követésére alkalmas módszereket laboratóriumi méretben és szabadföldön, a fémek talajban való viselkedését jellemző módszeregyüttest, a bioakkumulációt jellemző növényi tesztet, a fémek növényekre gyakorolt toxikus hatását mérő teszteket, stb. A módszerfejlesztésen kívül a módszerek statisztikai értékelésében és interpretációjában is fejlesztettünk, pl. a *Vibrio fischeri* lumineszcencia-gátlási tesztben bevezettük a rézekvivalens használatát, mely "kalibrációs" eljárást más tesztek

eredményeinek megadásánál is igyekszünk bevezetni. A biológiai és ökotoxikológiai tesztek fejlesztése terén elért új eredményeinket a "Környezettóxicológia" c. könyvben [1] a szélesebb szakmai közönség számára is hozzáférhetővé tettük.

A fizikai-kémiai módszerek közül egyrészt a fajlagos felület valamint a porozitás meghatározására szolgáló módszereket fejlesztettük tovább és elsőként alkalmaztuk ezeket ciklodextrin származékok hatásának jellemzésére, másrészt termoanalitikai módszereket alkalmaztunk szennyezett talajok vizsgálatára, továbbá kidolgoztunk egy folyadék kromatográfiás módszert a talaj ciklodextrin-tartalmának mérésére.

## 1. 3T: a TalajTesztelőTriád



### 3T: TalajTesztelőTriád

A talaj jellemzése során azonos fontosságúak a fizikai-kémiai vizsgálatok, a talaj biológiai jellemzői és ökotoxicitása. Kiegészítik egymást, információt adnak a szennyezőanyag minőségéről és mennyiségéről, a talaj állapotáról, életképességéről, aktivitásáról, a szennyezőanyag hatásáról és hozzáférhetőségéről, biodegradálhatóságáról és a módszeregyüttes segítségével modellezhető a talaj külső behatásokra adott válasza is.

A **TalajTesztelőTriád** három eleme a felhasználás céljától és részletességétől függően eltérő arányban járulhatnak hozzá a 3T összetételéhez. A 3T nem csak a három elem egymáshoz viszonyított arányában térhet el egymástól, de természetesen a triád egyes elemein belüli tesztelőmódszer-összetételben is, attól függően, hogy mi a cél és milyen terület talajára fogjuk alkalmazni az eljárást.

A három fő elem egymáshoz viszonyított aránya elsősorban a céltól függ, a konkrét módszerek kiválasztását viszont főleg a terület, a talaj és a szennyezőanyag határozza meg.

Ha a szennyezett terület részletes felmérése és a remediációs technológia tervezése a cél, akkor a Triád három eleme közel azonos jelentőségű.

Ismeretlen, nagyméretű szennyezett terület előzetes felmérése során olcsó screenelő eljárásokat alkalmazunk, amelyek ismert szennyezőanyagok esetén elsősorban fizikai-kémiai, azonosítatlan szennyezőanyagok esetén ökotoxikológiai screenelő eljárások lesznek.

<sup>1</sup> Gruiz K., Horváth B. És Molnár M.: Környezettóxicológia, Vegyi anyagok hatása az ökoszisztémára, Műegyetemi Kiadó, 2001

Ha biológiailag bontható szennyezőanyagról van szó és bioremediáció előkészítéséről, akkor a talaj természetes élővilágának, elsősorban a mikroflórának a jellemzésén lesz a hangsúly. A remediáció végeztével a talaj minőségének ellenőrzésére és felhasználhatóságának eldöntésében elsősorban az ökotoxikológiai módszerek fognak szerepet játszani.

Az Triád egyes elemeinek belső tartalmát egyértelműen megszabja, hogy szerves vagy szervetlen szennyezőanyagról van-e szó, illetve, hogy fizikai-kémiai vagy biológiai remediációs módszert fogunk-e választani.

## 1.1. A TalajTesztelőTriád három eleme

### 1.1.1. A fizikai-kémiai módszerek rendszerezése, rövid áttekintése

A fizikai-kémiai mérések történhetnek *in situ*, on site vagy laboratóriumban.

A környezeti paraméterek legtöbbje helyben mérhető illetve helyben mérendő hiszen a laboratóriumba szállítás közbeni változások elkerülése máskülönben megoldhatatlan. *In situ* mérjük a vizek pH-ját, a környezeti elemek hőmérsékletét, a redoxpotenciált, az oldott oxigén koncentrációt, a zavarosságot, a vezetőképességet, stb.

A szennyezettség *in situ* vagy on site mérésére is egyre több lehetőség nyílik: hordozható XRF az elemek teljes spektrumát méri a helyszínen, fémkoncentrációk viszonylag pontos meghatározása lehetséges reagenssel átitatott papírcsíkokkal vagy félkvantitatív, vizuálisan értékelhető, színreakción alapuló kimutatási módszerekkel. Hordozható műszerekkel nagyobb területek felmérése vagy technológiák on site monitorozása is megoldható, mely lehetővé teszi az azonnali beavatkozást.

A helyszíni méréseknek egészen más előnyeik vannak, mint a laboratóriumi analízisnek. Ha a szennyeződés kiszűrése, szennyeződésterképezés, forró pontok, szennyezőforrások azonosítása a célunk, akkor egyszerű, kevésbé pontos, gyors, helyszíni módszert választunk, de ha törvényi feltételekhez kötött döntés hozása vagy büntetés kiszabása a célunk, akkor a minél pontosabb laboratóriumi vizsgálatot kell választanunk.

A talaj háromfázisú rendszer, szilárd, folyadék és gáz halmazállapotú fázisokból áll. Ezeket együttesen vagy külön-külön is analizálhatjuk, jellemezhetjük.

A mintavétel alapvető fontosságú, ennek problémáira és megoldásaira ebben a munkában nem térünk ki. Annyit említünk csak, hogy a mintavétel módjának is a vizsgálat céljához és a vizsgálati triád egyes tagjaihoz kell igazodni, igény szerint eltérő mintavételi, csomagolási, tárolási vagy tartósítási eljárásokkal.

Alapvető különbség van a roncsolásmentes és a roncsolás utáni analitikai módszerek között. A helyszínen végzett fizikai mérések nagy része roncsolásmentes. Ilyenkor a minta heterogenitása és a felületi hatások szabnak határt a reprodukálhatóságnak és a pontosságnak. A roncsolásos eljárások reprodukálhatósága és pontossága általában jobb, de a környezeti realizmusok nagyon rossz lehet. Ez azt jelenti, hogy egyáltalán nem modellezik helyesen a szennyezőanyag környezeti sorsát és hatásait

A szennyezőanyagok különböző formákban lehetnek jelen a környezeti elemek mátrixában. Valamennyi forma egyszerre és azonos hatásfokkal történő kinyerése aligha lehetséges, fémek esetében a királyvizes feltárás tesz eleget ennek a feltételnek, szerves anyagoknál pedig egy poláros és egy apoláros szerves oldószer keveréke (hexán-aceton)

közelíti ennek a célnak a kiszolgálását. Még ezeknél a kioldási eljárásoknál sem lehetünk biztosak a tökéletes kioldásban.

Gyakran nem is törekszünk totális kioldásra, ill. feloldásra az analízist megelőzően, hanem bizonyos mértékű és fajtájú szelektivitás a célunk.

A leggyengébb szorpciótól, az ionos kötésekön keresztül, a molekula- vagy atomrácsig, a kovalens szerves kötésekig mindenféle erősségű kötés és kötéstípus megtalálható a szennyezőanyagok környezeti elemekhez kötődésekor. A szennyezőanyagok pontos kémiai formájának megállapítása a környezeti mintákban általában nem járható út, gondoljunk csak a fémek speciációjára, amely igen költséges és bonyolult eljárásokkal lehetséges csak. A speciáció (a kémiai formák eloszlásának meghatározása) helyett gyakran többé-kevésbé szelektív kivonási eljárásokat szoktak alkalmazni a környezeti realizmus, illetve az eltérő környezeti viselkedés és sors modellezésére. A legtöbb kivonási eljárás mögött van valamilyen filozófia, hol helyes, hol kevésbé átgondolt. Az egymást követő kivonási lépések is finomíthatják a szennyezőanyagok kötéstípusáról, mozgékonyaságáról, hozzáférhetőségéről, hatásosságáról a kémiai analitikai eredmények alapján alkotható véleményt. De ne tévesszük szem elől, hogy a kémiai hozzáférhetőség szinte sosem egyezik a biológiai hozzáférhetőséggel, vagyis a hatásos, toxikus, bioakkumulálható, stb. koncentrációval.

Érdeemes megkülönböztetni a szerves és a szervesetlen talajalkotókat és szennyezőanyagokat valamint a radioaktív alkotórészeket, hiszen azok kötődése, sorsa a talajban és hatása is eltérő. A szervesetlen szennyezőanyagok nagy része a szervesetlen talajalkotókhoz kötődik (ionostól atomrácsig), a szerves szennyezőanyagok viszont főként a talaj szerves alkotórészéhez, vagyis a humuszanyagokhoz kötődnek, különböző erősségű kötésekkel (ionostól a kovalensig). A szervesetlen szennyezőanyagok kioldása a királyvizes feltárástól (teljes fémtartalom) a szerves savakkal történő kivonásig (Lakanen-Erviö: acetátpufferes kioldás, mely a növényi gyökerek oldó hatását modellezi), az un. környezetvédelmi talajvizsgálatokig, amelyek esővíztől  $\text{KNO}_3$  oldaton keresztül, a 20 % salétromsavig változtatva a kioldás erősségét igyekeznek modellezni a környezetben érvényesülő transzportfolyamatokat. A szerves szennyezőanyagok esetében szabványosított vagy nem szabványosított oldószerekkel vagy oldószerkeverékekkel törekszenek a szennyezőanyagok teljes vagy szelektív kivonására.

A mérési módszerek alapvetően a környezeti elem vagy a szennyezőanyag jellemzőit mérik. Vannak hagyományos fizikai vagy kémiai reakciókon alapuló módszerek és műszeres analitikai módszerek. Ezek eltérnek a környezeti elemek fázisai szerint és aszerint, hogy a mérendő vegyület dúsítva vagy teljesen tisztán van-e jelen egy (tisztított) kivonatban vagy pedig a környezeti elem anyagával együtt. Utóbbi különösen a talaj- és egyéb szilárd fázisú minták esetében jelenthet problémát, ahol a mérendő anyag egy bonyolult mátrixba ágyazva fordul elő és abban kell kimutatni.

A 3T céltól függő fizikai-kémiai mérési módszereket alkalmaz, amint azt a jellemző példákban majd látni fogjuk: 1. szűréshez egyszerű *in situ* méréseket alkalmazhatunk (pl. toxikus fémekre hordozható XRF, talajgáz szénhidrogéntartalmára kalibrált hordozható mérőműszert), 2. a bioremediáció követésére a mikroorganizmusok gázhalmazállapotú anyagcseretermékeinek *in situ* mérését (pl.  $\text{CO}_2$ ), vagy a maradék szénhidrogén extrakció utáni laboratóriumi gázkromatográfiás analízisét, 3. Talaj minőségének ellenőrzésére a már azonosított szennyezőanyagok műszeres analízisét, stb. Ezeket a fizikai-kémiai módszereket minden esetben ki kell egészíteni a környezetre gyakorolt hatás mérésével.

### 1.1.2. Ökotoxikológiai tesztelésre alkalmas módszerek

A környezettoxikológiában használatos ökotoxikológiai tesztmódszerek részletes ismertetésére az 5. fejezetben kerül sor. A konkrét ökotoxikológiai metodikák ismertetése, különös tekintettel a talajra kifejlesztett speciális változatokra jelen projekt 3 korábbi részjelentésében és az idő közben megjelent Környezettoxikológia c. Könyvben [1] található meg.

Az ökotoxikológiai módszereket is feloszthatjuk *in situ* szabadföldi és laboratóriumi vizsgálatokra. Az *in situ* végzett mérések és vizsgálatok vonatkozhatnak a környezetben megtalálható jellemzőkre, pl. fajok eloszlására, indikátorfajok jelenlétére, bármilyen biomarker kimutatására vagy lehet un. aktív biomonitoring amely a kutatók által a környezetbe helyezett, egységes és kontrollált élőlények viselkedését vagy más jellemzőit (pl. akkumulációját) mérik.

Az ökotoxikológiai tesztek megkülönböztethetjük aszerint is, hogy egy fajt, több fajt, vagy fajoknak a természeteshez közelálló vagy azzal azonos természetes vagy mesterséges összetételét vizsgáljuk-e mikro- vagy mezokozmoszban.

A tesztorganizmus vagy biomarker jellegétől függően a környezeti hatásra vagy a szennyezőanyag hatására adott válasz sokféle lehet. A végpontok lehetnek genetikai változások eredményei (mutációk, fejlődési rendellenességek), letalítás, biokémiai vagy fiziológiai esetleg viselkedésben bekövetkező, mérhető változások, leggyakrabban szaporodás, növekedés, légzés, enzimaktivitások, stb.

A mérés végpontja **akut toxicitás** mérése esetén (rövid idejű kitettség) a koncentráció-hatás görbéről leolvasható 10, 20 50 vagy 90 %-os gátlást okozó koncentráció, vagy a görbe meredeksége lehet. Ennek megfelelően az alábbi vizsgálati végpontokat szokták, mint eredményt megadni.

LC<sub>10</sub>, LC<sub>20</sub>, LC<sub>50</sub>, LC<sub>90</sub> = letális koncentráció (Lethal Concentration), mely a tesztorganizmus 10, 20, 50 vagy 90 %-ának pusztulását okozza.

EC<sub>10</sub>, EC<sub>20</sub>, EC<sub>50</sub>, EC<sub>90</sub> = hatásos koncentráció (Effect Concentration), mely a mérési vagy vizsgálati végpont 10, 20, 50, 90 %-os csökkenését okozza.

LD<sub>10</sub>, LD<sub>20</sub>, LD<sub>50</sub>, LD<sub>90</sub> = letális dózis (Lethal Dose), mely a tesztorganizmus 10, 20, 50 vagy 90 %-ának pusztulását okozza.

ED<sub>10</sub>, ED<sub>20</sub>, ED<sub>50</sub>, ED<sub>90</sub> = hatásos dózis (Effect Dose), mely a végpont 10, 20, 50, 90 %-os csökkenését okozza.

A koncentráció-hatás görbe meredekségét használva vegyi anyagok toxicitásának jellemzésére eltérő eredményt kaphatunk, mint az EC<sub>x</sub> értékeket használva, hiszen a szigmoid görbék alakja eltérő lehet.

Akut toxicitás mérése esetén a tesztelési idő rövidege miatt könnyen elkövethetjük azt a hibát, hogy a hatás csak a teszt idejének lejárta után jelentkezik. Ezt kiküszöbölendő hosszú távú, un. krónikus vizsgálatokat kell végezni. A hosszú távú vizsgálatokban az utódok létrehozására gyakorolt hatást is mérhetjük. Az utódok számát is mérő tesztek a reprodukivitási tesztek.

**Krónikus** toxicitás (hosszú idejű teszt) vizsgálatából az alábbi, a koncentráció-hatás görbe alapján grafikusán vagy statisztikai módszerekkel meghatározott értékeket szokták megadni:

NOEC = (No Observed Effects Concentration), az a legnagyobb koncentráció, amelynek nincs megfigyelhető hatása.

NOEL = (No Observed Effects Level), az a legnagyobb dózis, amely nem okoz megfigyelhető hatást.

NOAEC = (No Observed Adverse Effects Concentration), az a legnagyobb koncentráció, amely még nem okoz megfigyelhető káros hatást.

NOAEL = (No Observed Adverse Effects Level), az a legnagyobb dózis, amely még nem okoz megfigyelhető káros hatást.

LOEC = (Lowest Observed Effects Concentration) az a legkisebb koncentráció, amelynek hatása már megfigyelhető.

LOEL = (Lowest Observed Effects Level) az a legkisebb dózis, amelynek hatása már megfigyelhető.

MATC = (Maximum Allowable Toxicant Concentration), a szennyezőanyag maximális, még megengedhető koncentrációja.

A NOEC és a LOEC egymásból számíthatóak: pl.  $NOEC = LOEC/2$

MATC a LOEC és NOEC érték átlagaként számítható.

A krónikus tesztek eredménye tehát egy olyan érték, amely statisztikailag nem mutat szignifikáns hatást. Az alábbiakban felsoroljuk azokat a tényezőket, amelyek befolyásolják a krónikus teszteredmény megbízhatóságát, jóságát.

- A minta mérete és az ismétlések száma.
- A megfigyelt végpontok száma.
- A vizsgált koncentrációsor (dózissorozat) tagjainak száma, azaz a vízszintes tengely felbontása.
- A végpont mérhetősége.
- A vizsgált szervezet vagy populáció változékonysága a végpont szempontjából.
- Az értékeléshez alkalmazott statisztikai módszer.

Rendkívül fontos az ökotoxikológiai módszerek szabványosítása, hogy a különböző laboratóriumokban mért eredményeket össze lehessen egymással hasonlítani.

A standardizált módszerekkel kapott ökotoxikológiai eredmények hasznosságát, előnyeit foglaljuk össze a következőkben.

- Egységes és összehasonlítható módszerek jönnek létre a szabványosítással.
- Standard, törzsgyűjteményben, kereskedelmi forgalomban kapható teszt-organizmusok, tesztrendszerek, előregyártott készletek szerezhetőek be.
- A mérés és az eredmény megismételhető bármelyik laboratóriumban.
- Kockázatfelmérésre és döntési folyamatok támogatására alkalmas eredményeket ad.
- Egyszerűsített eljárások, különösebb fejlesztés nélkül alkalmazhatóak.
- Ha nagyszámú eredményre van szükség statisztikai értékeléshez, pl. határértékképzéshez, QSAR-hoz vagy kockázatfelméréshez, akkor különböző laboratóriumok eredményei együtt felhasználhatóak.
- Célszerű módosításokkal tudományos kutatási célokra is megfelelnek.
- Az elmúlt években egy sor standard módszer született az USA-ban és az európai államokban. Egységes európai szabványok is léteznek, különböző országok ökotoxikológiai laboratóriumaiban végzett ellenőrző körmérésekkel alátámasztva.



A toxicitási tesztek minden esetben **statisztikai módszerekkel** kell értékelni [2]. Az ökotoxikológiai tesztek nagy idő és munkaigénye miatt a statisztikai értékelés, helyesebben az értékeléshez szükséges mintaszám kompromisszum kérdése.

Az utóbbi években egy sor statisztikai eszköz szoftver formájában is hozzáférhetővé vált. Az adatok statisztikai értékelésével minimálisra szoríthatjuk le a vizsgálatok számát. Természetesen ezeket a szoftvereket nem lehet tervezés és előzetes megfontolások nélkül alkalmazni a mérési adatok értékelésére, tehát a vizsgálatok tervezése során a mintaszámot és az ismétlések számát az értékelő statisztikai módszerrel harmonizálva kell megválasztani.

Az egyik legnépszerűbb módszer a **grafikus interpoláció** a toxikus végpontok (pl. EC<sub>50</sub>) becslésére. Kényelmes módszer és jól használható a dózis–válasz illetve koncentráció–hatás görbék analizálására. Hátránya, hogy nem képes konfidencia intervallumot számítani.

A **probit módszer** terjedt el legszélesebb körben. Az adatokat valószínűségi egységgé (probability unit) transzformálja. Hátránya, hogy olyan adatsorra van szüksége, amely legalább két részleges letalitási eredményt tartalmaz (pl. 7 elpusztult a 20 tesztorganizmusból). Előnye, hogy könnyűszerrel számítja a konfidencia intervallumokat. A **logit módszer** is transzformálja az adatokat, majd megkeresi az adatsorhoz legjobban illeszkedő görbét.

Néhány általánosan használt és hozzáférhető program: TOXSTAT, SAS-PROBIT, SPSS-PROBIT, DULUTH-TOX, ASTM-PROBIT.

A **krónikus toxicitási tesztek** statisztikai értékelésében legfontosabb annak a koncentrációnak a meghatározása, amelynek eredménye szignifikánsan eltér a kezeletlen kontrollétól. Az ANOVA alkalmazásának célja általában a MATC meghatározása. Az ANOVA a MATC értéket a LOEC és a NOEC között állapítja meg:

**LOEC > MATC > NOEC.**

Az ANOVA variancia-analízis folyamata a következő:

- Az adatok transzformálása.
- A kezeletlen kontroll és a vivőanyagot (pl. oldószert) tartalmazó kontroll összevetése, azonosságának ellenőrzése.
- A kezelt csoportok variancia-analízise.
- A kezelt csoportok összehasonlítása annak megállapítására, hogy melyik különbözik a kezeletlen kontrolltól.

Az ökotoxikológiai tesztek eredményeit koncentráció vagy dózis értékekben adjuk meg, tehát a fizikai-kémiai módszerekével azonos dimenzióban. Ezért a fizikai-kémiai módszerek eredménye közvetlenül összevethető az ökotoxikológiai tesztek eredményével.

Az általunk kidolgozott kalibrációs eljárás még azt is lehetővé teszi, hogy a toxicitást pl. szerves szennyezőanyagok esetében valamilyen fém-ekvivalensben fejezzük ki (v.ö. *Vibrio fischeri* bioluminészencia-gátlás rézekvivalensben kifejezett értéke, Környezettoxikológia, 97. old. [1]), szerves szennyezőanyagoknál pedig a kalibrációhoz felhasznált szénhidrogén mennyiségében vagy koncentrációjában. A toxicitás ekvivalensek lényege tehát az, hogy akkora hatásról van szó, amekkorát a kalibráláshoz felhasznált, ugyanakkora gátlásnál leolvasott pl. rézvegyület koncentráció okozott volna. A kémiai módszereknél pl. gázkromatográfiánál a kalibráló vegyületnek azonosnak kell lennie a mérendővel, ami általában nem teljesíthető.

---

<sup>2</sup> **Jorgensen, S.E.; Halling-Sorensen, B. and Mahler, H.** (1998) Estimation Methods in Ecotoxicology and Environmental Chemistry, Lewish Publ., Boca Raton, Boston, London, New York

### 1.1.3. A talajökoszisztéma vizsgálatára alkalmas módszerek

Az ökoszisztémák jellemzése történhet a helyszínen való felmérés és megfelelő dokumentálás, vagy a laboratóriumba szállított talaj, növény vagy állatminták vizsgálatával.

Leggyakrabban a talajban élő élőlények fajszerkezetének és eloszlásának vizsgálata és statisztikai értékelése történik. A növényi diverzitást általában referenciaterületekhez viszonyítva értékelik, vagy rendszeres monitoring idősorát hasonlítják össze. A talajok mikroflórája szintén vizsgálható referencia talajhoz képest vagy az időben, pl. egy remediációs technológia során.

Gyakori a bioindikátorok, vagy szelektív markerek vizsgálata is. Kiválasztásuk történhet általános ismeretek, vagy helyspecifikus megállapítások alapján. A talajmikroorganizmusok jellemzése során gyakran szelektív táptalajokon növesztett vagy dúsított mikrobákat vizsgálunk minőségi vagy mennyiségi szempontból. Ilyen módon bizonyíthatjuk a talaj mikroflóra adaptálódását toxikus anyagokhoz (pl. a tűrőképesség vagy ellenállóképesség megjelenésével) vagy biodegradálható szennyezőanyagokhoz (PAH-bontó mikroorganizmusok száma, PCB bontó baktériumok jelenléte, stb.)

Genetikai, morfológiai, biokémiai, fiziológiai, kémiai vizsgálati módszereket alkalmazhatunk az egyes fajok kimutatására, jellemzésére, aktivitásuk mérésére. A primer eredményeket statisztikai értékelésnek vetjük alá. Az eredmény lehet kvantitatív (sejtkoncentráció, fajeloszlás), melyekből félkvantitatív vagy kvalitatív mutatókat, indexeket készítenek a talaj ökológiai állapotának jellemzésére.

A talaj ökoszisztéma összetételének, működésének, aktivitásának vizsgálatára alkalmas módszerek eredményei a kémiai vagy ökotoxikológiai módszerekkel kapott eredményektől eltérő mértékegységben adják meg eredményüket. Az ökológiai jellemzők, nem fejezhetőek ki a szennyezőanyag koncentrációjával, sőt gyakran, indexek, pontszámok vagy más kvalitatív mutatók formájában születnek meg, amelyek nehezen hasonlíthatók össze a Triádban szereplő másik két vizsgálati típus eredményével (pl. nem adható össze vagy vonható ki a másik két módszerrel kapott eredményből). Így a talaj ökoszisztéma jellemzőit egyelőre kiegészítő információként vesszük figyelembe.

## 2. A TalajTesztelőTriád leggyakoribb alkalmazásai

A következőkben a triád három összetevőjének szempontjából jellemezzük a módszer-együttes különböző alkalmazásait, amelyek az alábbiak:

1. Szennyezett terület térképezése, screenelés
2. Szennyezett terület részletes felmérése és a remediáció tervezése
3. Biotechnológia tervezése, előkísérletek
4. Bioremediáció monitoringja
5. A remediált talaj minősítése

A módszeregyüttes felhasználását, illetve a fizikai-kémiai analízishez járuló biológiai és ökotoxikológiai tesztelés fontosságát néhány konkrét példán is bemutatjuk az 1.2. fejezetben.

## 2.1. Szennyezett terület térképezése, screenelés

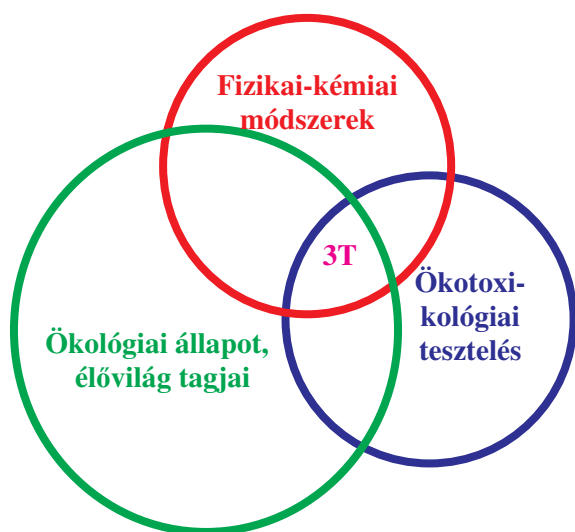
Ebben a fejezetben két esetet különböztetünk meg: természetes szennyezett területet és ipari (katonai, hulladéklerakó) területet, vagyis olyan területet, amelynek nincs saját természetes ökoszisztémája, elsősorban növényzete.

Egy szennyezett terület felmérése mindig több lépcsőben kell történjék, hogy költség-hatékony legyen az eljárás. Optimumot kell találni a lépcsők számában és a felméréssel kapott eredmények hatékonyságában, használhatóságában.

Ebben a fejezetben a felmérés első lépéséről van szó, amikor a veszély azonosítása és a szennyezettség durva lehatárolása történik meg. Ebbe a lépcsőbe még a szennyezőanyag kémiai azonosítása sem tartozik okvetlenül bele, főleg, ha az ismeretlen eredetű vagy nagyon összetett, esetleg igen kis koncentrációban is nagyon toxikus vagy mutagén.

A felmérés első lépcsője a káros hatás megjelenésén alapul. A káros hatás első jelei már megmutatkozhatnak a talaj természetes ökoszisztéma tagjain, elsősorban a vizuálisan is jól megfigyelhető növényzeten. De lehetséges, hogy a káros hatás még nem jelent meg vizuálisan is észlelhető makroszinten, vagy egyáltalán nem jelent még meg, de potenciálisan jelen van.

Ha a szennyezőanyag káros hatása már megjelent makroszinten, akkor a növényzet vagy az ökoszisztéma más tagjainak abnormális morfológiája vagy pusztulása alkalmas végpont a szennyezettség indikálására és lehatárolására. A makroszinten még nem jelentkező potenciális káros hatásokat ökotoxikológiai tesztekkel mérhetjük.

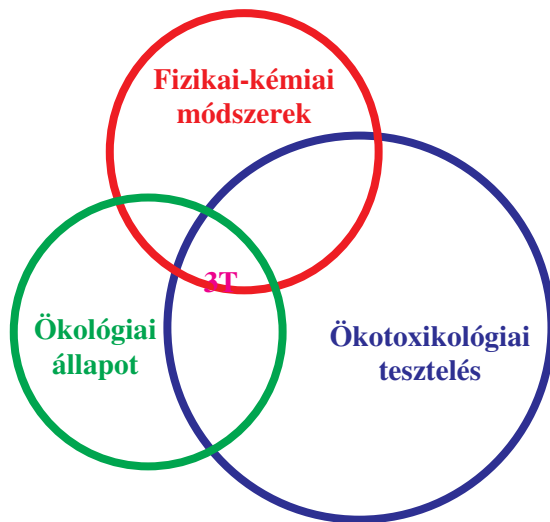


A **TalajTesztelőTriád** elemei közül szennyezett természetes területek állapotfelmérése első lépcsőjében vezető szerep juthat az ökológiai állapotfelmérésének, a vizuálisan könnyen megállapítható sajátosságok, a növényzet vagy az állatvilág összességére vagy egyes tagjaira vonatkozó jellemzők vizuális vizsgálatának. Abban az esetben alkalmasak az ökológiai jellemzők a szennyezettség tényének és kiterjedésének megállapítására, ha a szennyezőanyag(ok) már makroszintű elváltozásokat (károkat) okoztak.

Az első felmérési lépcsőben alkalmazott makroszintű ökológiai változások szabad szemmel megfigyelhető és speciális szaktudás nélkül is azonosítható jelek, végpontok legyenek: pusztulás, hervadás, sárgulás, növekedésben visszamaradottság, betegség, fajeloszlás (egyedek dominanciája), állatok elmenekülése a területről.

Amennyiben még nem jelent meg makroszintű ökológiai változás vagy nincs értékelhető, látható élővilág a területen, akkor a talaj- vagy vízminták ökotoxikológiai tesztelése segíthet az első felmérési lépcsőben. A helyesen megválasztott, talajra és más szilárd halmazállapotú környezeti mintára is alkalmas ökotoxikológiai teszt eredménye magában hordozza és integrálja az összes előforduló szennyezőanyag hatását, az egyes szennyezőanyagok

kölcsönhatásából eredő hatás-módosulásokat (pl. szinergizmus: az eredő hatás nagyobb, mint az egyenkénti hatások összege), a szennyezőanyag és a mátrix kölcsönhatásait.



A **TalajTesztelőTriád** használata különös jelentőségű régi, elhagyott, "gazdátlan" katonai vagy ipari területek esetében. Ilyenkor az **ökotoxikológiai tesztelés** döntő fontosságú, hiszen a fizikai-kémiai analitikai módszerek alkalmazhatóságát korlátozza a szennyezőanyagok azonosíthatatlan volta. Ipari vagy katonai területeken, illegális hulladéklerakatok környezetében a természetes növényzet vagy a vizuálisan megfigyelhető egyéb ökoszisztéma-rendellenességek sem irányadóak.

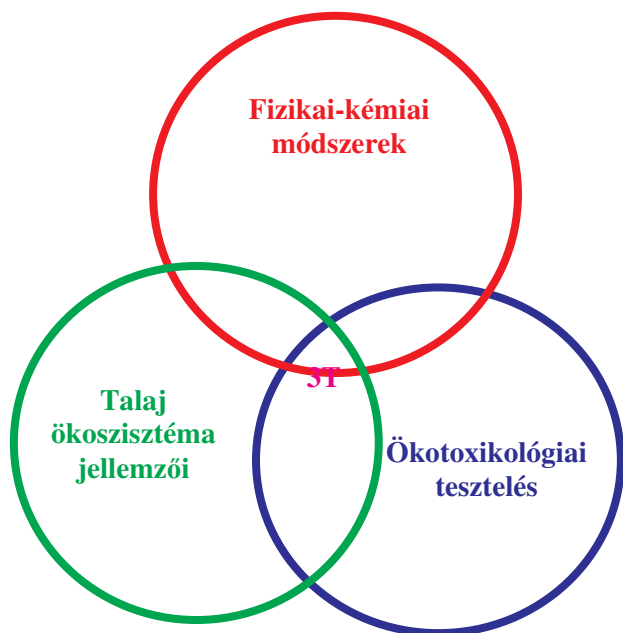
Az úgynevezett öröklött szennyezett területek esetében, ahol a szennyezésre vonatkozóan nagyon kevés vagy semmiféle információ nem áll rendelkezésünkre és az eredeti szennyezettséghez illegális lerakatok is adódnak, szinte az egyetlen megoldás az ökotoxikológiai szűrővizsgálat. Ha semmiféle kiindulási információnk sincs, akkor kevésbé alapozhatunk a fizikai-kémiai analitikai módszerekre, hiszen már az analitikai terv elkészítésénél megáll a tudományunk, milyen kivonatból, milyen módszerrel analizáljunk és mit? Ipari területeken és hulladéklerakóknál a természetes ökoszisztéma sem orientáló, hiszen vagy nincs is természetes ökoszisztéma, vagy ha volt is, nem biztos, hogy van használható referenciánk.

Ezekben az esetekben az ismeretlen szennyezőanyag-keverék hatására alapozott screenelést kell alkalmaznunk. Egy sor olcsó és gyors ökotoxikológiai teszt létezik, amelyet akár on site, tehát a szennyezett területen is el lehet végezni (nem szükséges a környezeti minta laboratóriumba szállítása). Ilyen olcsó, az angol nomenklatúrában bioassay néven emlegetett mérőmódszer a *Vibrio fischeri* biolumineszcencia-gátlási teszt, vagy az általunk kifejlesztett *Bacillus subtilis* talajkorongos növekedésgátlási teszt.

## 2.2. Szennyezett terület állapotfelmérése és a technológia tervezéséhez szükséges felmérés

A TalajTesztelő Triád elemei a felmérés céljától és részletességétől függően eltérő arányban járulhatnak hozzá a TalajTesztelőTriád összetételéhez. A 3T nem csak a három elem egymáshoz viszonyított arányában térhet el egymástól, pl. a felmérés fázisa szerint, hanem természetesen a triád egyes elemein belüli módszerekben is pl. a szennyezőanyag fajtájától függően.

Kutatásaink során a szennyezett terület felmérése és a technológia tervezése, ez a két egymással szorosan összefüggő feladat kapta a legnagyobb hangsúlyt, mert ez a szennyezett területek kezelésével kapcsolatban leggyakrabban felmerülő igény és feladat.



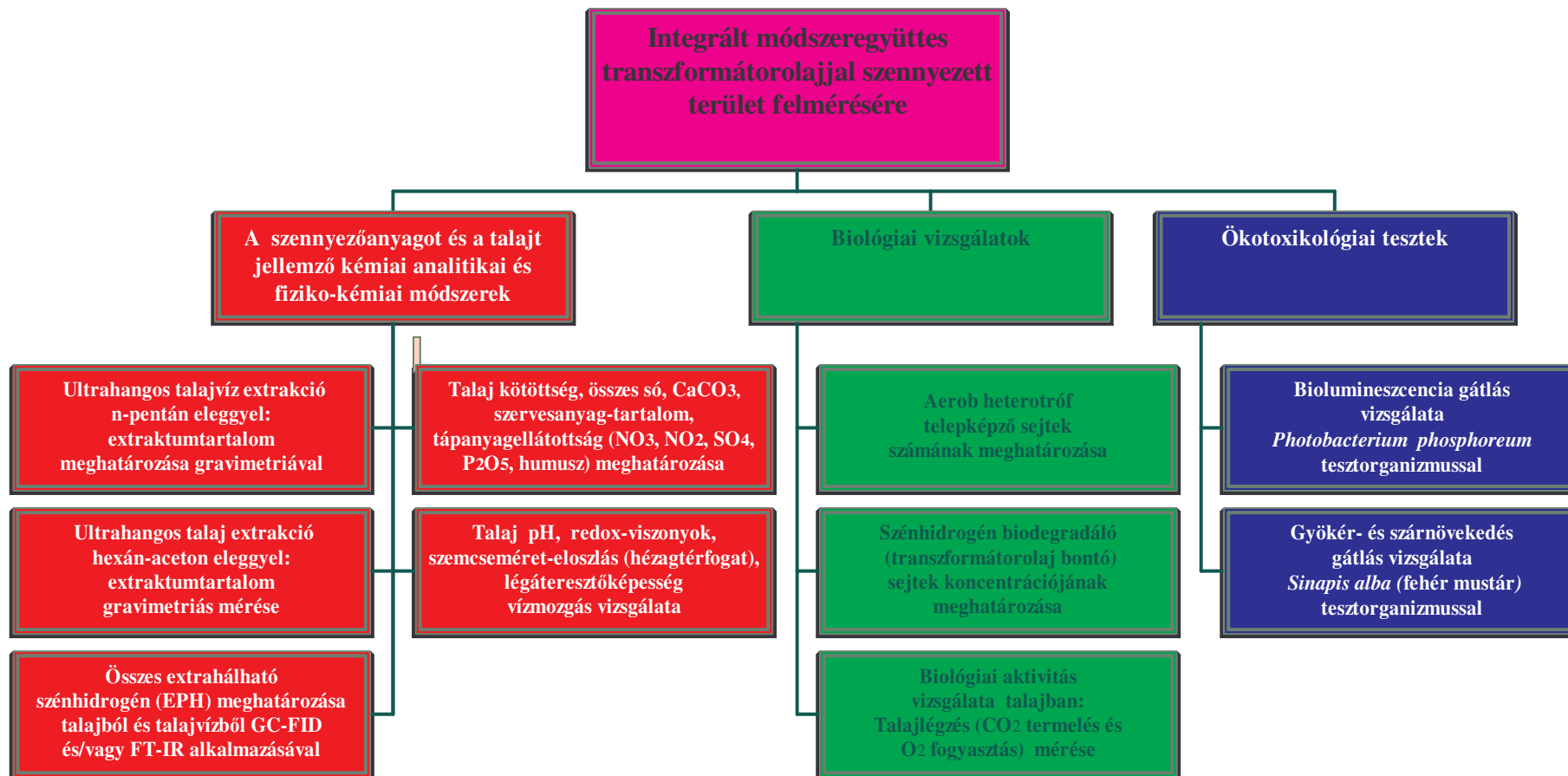
### ***TalajTesztelőTriád***

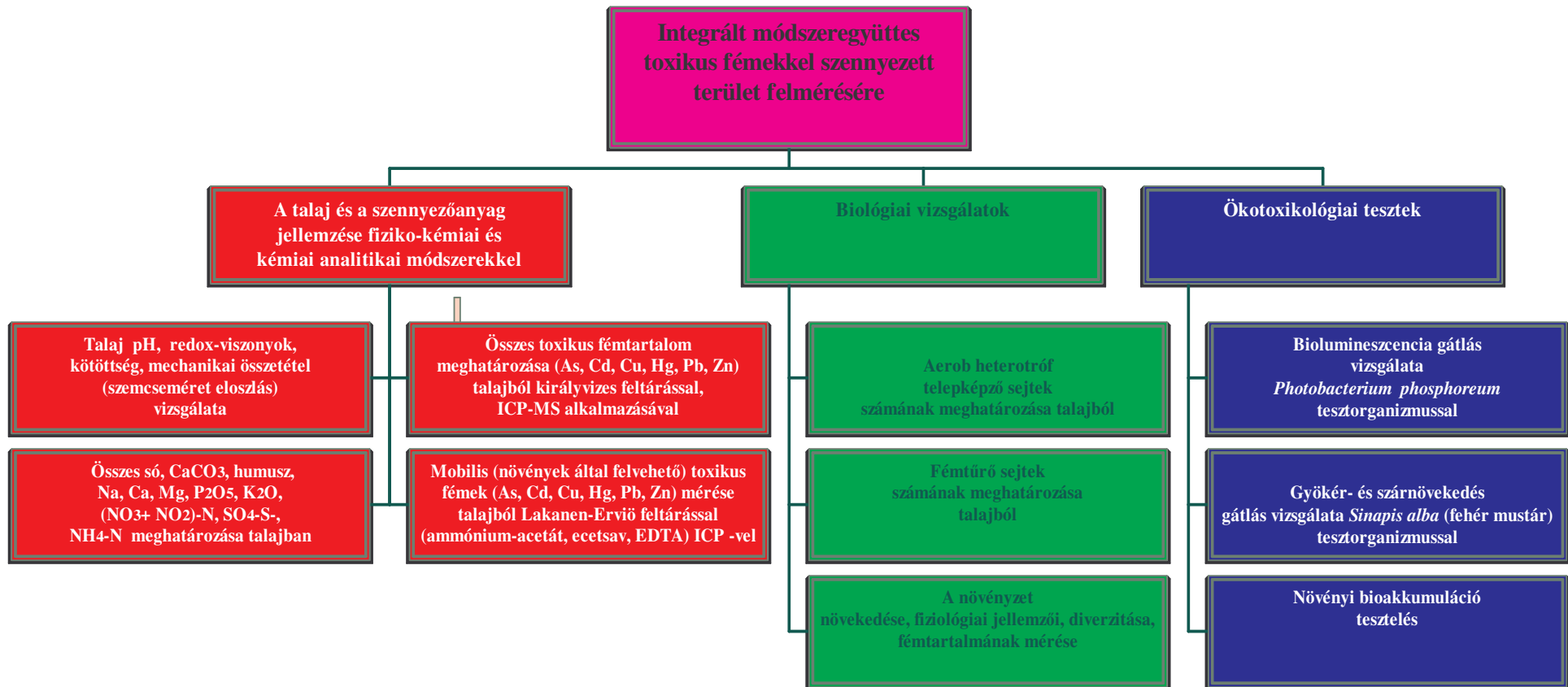
Szennyezett területek részletes felmérésekor és a technológia tervezése során általában azonos hangsúlyt kapnak a fizikai-kémiai vizsgálatok, a talaj biológiai jellemzői és az ökototoxicitás. Kiegészítik egymást, információt adnak a szennyezőanyag minőségéről és mennyiségéről, a talaj állapotáról, életképességéről, aktivitásáról, a szennyezőanyag hatásáról és hozzáférhetőségéről, biodegradálhatóságáról és modellezhető a talaj külső

A terület részletes állapotfelmérésében, kockázatfelmérésében és a kockázatcsökkentés megtervezésében a triád három eleme közel azonos súlyt kap. A kockázatot meghatározó terjedés, valamint a hatásokat befolyásoló expozíció bonyolult folyamatainak megítélése csak a három metodika integrált alkalmazásával érhető el.

A talaj milliárdnyi mikroorganizmus élőhelye. A talaj ökológiai állapota mikroszinten ezen mikroorganizmusok állapotával jellemezhető. A mikroorganizmusok jellemzése a technológia kiválasztása és tervezése szempontjából is alapvető, hiszen biotechnológia alkalmazása esetén erre a közösségre fog alapulni a remediációs technológia. Ha nem biotechnológia lesz a megoldás, akkor a mikroflóra kevésbé jelentős, ezért vizsgálatuk egyetlen szempontja a talaj jövőbeni (kezelés utáni) használata, minősítése.

Szerves és szervesetlen szennyezőanyagokkal szennyezett területek állapotfelmérésére és a remediációs technológia kiválasztásához és tervezéséhez szükséges módszeregyüttes-javaslatokat mutatunk be a következőkben.





### 2.3. Biotechnológia tervezéséhez, az előkísérletek értékeléséhez használt módszeregyüttes

A szennyezett talaj remediációját szerencsés esetben maga a talaj élővilága képes elvégezni, hiszen a kockázat csökkentése számára a túlélést jelenti. A talaj-ökoszisztéma megoldások sokaságát vonultatja fel, hogy élőhelyének kockázatát elviselhető szintre csökkentse, általában sikerrel. Nagyon nagy kérdés minden ilyen esetben, hogy ez a talajökoszisztéma számára csökkent kockázat a talajt szintén használó ember számára is kisebb kockázatot jelent-e. Nem mindig, de az esetek jelentős részében igen, ezeket a természetes megoldásokat a biomérnöknek, illetve az ökomérnöknek meg kell ismernie, hasznosítani és amennyiben szükséges intenzifikálnia kell.

Ahhoz, hogy a talaj élővilágának működését saját hasznunkra fordítsuk, ismernünk kell és be kell tudnunk avatkozni a talajban folyó biológiai átalakításokba, biodegradációs és bioakkumulációs folyamatokba. Ezt a mérnöki tevékenységet támogatja az a módszeregyüttes, amit kimondottan a bioremediációval kezelhető talajok felmérésénél követünk.



A **TalajTesztelőTriád** bioremediációban történő hasznosítása során a fő hangsúly a talajban élő mikroflóra, a biotechnológia központi magvát alkotó "cell factory" vizsgálatára helyeződik.

A mikroflóra mennyisége, minősége, aktivitásai, légzése egyértelműen jellemzi a potenciális és a folyó bioremediációs tevékenységet. Ehhez kiegészítésként szükségesek a kémiai analitikai eredmények, melyek a szennyezőanyag oldaláról is bizonyítják a folyamatok hasznosságát. Az ökotoxikológiai mérések a talaj ellenőrzését szolgálják, esetenként a szennyezőanyag hozzáférhetőségét jellemezhetik.

A biotechnológia alkalmazhatósága a talaj biológiai állapotán, aktivitásán múlik. A szerves szennyezőanyag biodegradációja szolgáltatja leggyakrabban a bioremediáció alapját. Szervetlen szennyezőanyagokkal szennyezett talaj esetében a toxikus fém vagy más szervetlen anyag vagy elem növények vagy mikroorganizmusok általi felvétele akkor jelent megoldást, ha a felvételt követően mód van a szervetlen elemet tartalmazó élő anyag elkülönítésére és izolált kezelésére. Ebbe a kategóriába tartozik a felszín alatti vizek fitoremediációja (élőgép, gyökérszívó kezelés) és szennyezett telítetlen talaj fitoextrakciója.



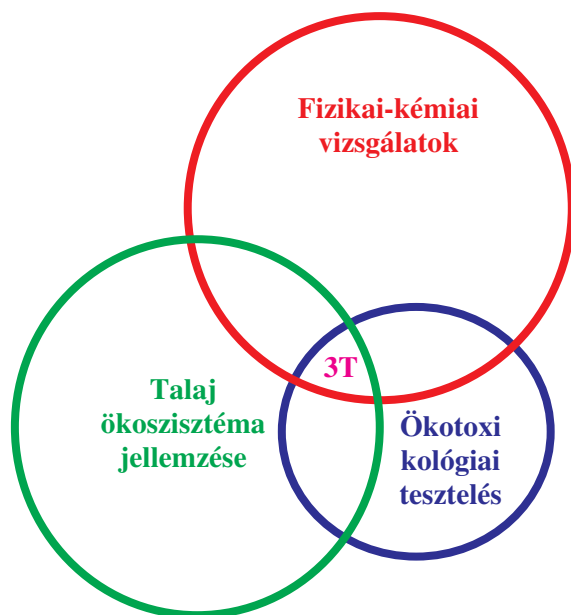
Mind szerves, mind szervesetlen szennyezőanyagok esetében megoldás lehet a biológiai közreműködéssel történő immobilizáció vagy stabilizáció, bár ezek általában komplex fizikai-kémiai-biológiai folyamatok (szerves szennyezőanyagok fosszilizációja vagy kovalens kötéssel történő beépítése a szerkezeti humuszba és a szervesetlenek átalakítása kevésbé mobilis kötésformákká).

Biodegradáción alapuló remediációval kapcsolatban a 3T fontos része a talajban működő különböző típusú, fajú sejtek koncentrációja, a biodegradáló aktivitásuk (enzimjeik) koncentrációja, a talaj légzése (O<sub>2</sub> és CO<sub>2</sub> mérés) vagy dehidrogenázaktivitása, a légzés aktiválhatósága, az enzimek aktiválhatósága, a külső körülmények hatására adott biokémiai, fiziológiai válaszok, a technológiai paraméterek (hőmérséklet, pH, O<sub>2</sub>, nedvesség, tápanyag, hozzáférhetőséget növelő adalék) változtatásának hatása a talaj mikroflórájára.

A talaj kezelését szolgáló biotechnológiák esetében a biológiai dominanciával jellemezhető 3T módszeregyüttes használandó a bioremediáció minden szakaszában, az előzetes kísérletekhez, a modellkísérletekhez, a mikrokozmoszokhoz, a szabadföldi technológia monitoringjához.

A biológiai jellemzéshez képest a monitoring során akkor nő a fizikai-kémiai vizsgálatok jelentősége, ha a biológiai tevékenységet magát (pl. légzésmérés) vagy annak eredményét (szennyezőanyag csökkenés, pH változás) viszonylag egyszerű fizikai-kémiai analitikai eljárással tudjuk követni.

## 2.4. Bioremediáció monitoringja



### 3T: TalajTesztelőTriád

A bioremediáció monitoringja során a kémiai jellemzők és a talaj működésére, a "cell factory" állapotára vonatkozó információknak egyensúlyban kell lenniük. A fizikai-kémiai vizsgálatok egy része a biológiai működés jellemzését és követését szolgálja (légzés, metabolitok).

Az ökotoxikológiai tesztelés a technológia fő fázisban még kisebb jelentőségű, inkább csak a biztonságot szolgálja vagy felvilágosítást adhat a szennyezőanyag hozzáférhetőségéről. *In situ* technológiák esetében az ökotoxikológiai jelentősége nagyobbá válhat, ha szerepe a technológia kibocsátásának ellenőrzése. A remediáció befejező fázisában a talaj minősítését szolgálhatják.

A remediáció során végzett technológiamonitoring több szerepet is betölt:

1. Lehetővé teszi a technológia vezetését, optimumon való működtetését
2. A beavatkozások irányítását
3. A technológiából történő kibocsátás kontrollját
4. A technológia végértékének ellenőrzését, a kezelt talaj minősítését.

A fizikai-kémiai mérések nem csak a talaj és szennyezőanyag analízisét, de a cell factory működését mutató kémiai paraméterek mérését is szolgálják. Ezeknek a méréseknek főleg *in situ* alkalmazott technológiákban van különös jelentőségük, ahol a mintavétel a talaj szilárd fázisából nehézkes, emiatt a technológiamonitoring a gáz és folyadékfázis vizsgálatán keresztül oldódik meg.

A biológiai állapotot jellemző mutatók így a sejtszámok, a fajeloszlás, a légzés, az enzimaktivitások egyértelműen jelzik az átalakító tevékenységet végző mikroflóra állapotát, amely a technológia központi magva, amelynek optimális működéséről a technológusnak kell gondoskodnia a technológiai paraméterek beállításával. A biológiai állapot központba állításával juthatunk az optimális tápanyagellátottság, a levegőmennyiség, a talaj állaga, hőmérséklete, pH-ja stb. paraméterek értékeihez, melyeket aztán főleg fizikai-kémiai mérésekkel kontrollálunk.

A szennyezőanyagot, ahogy eddig mindig, kémiai koncentrációja vagy hatása alapján követhetjük. A szennyezőanyag hatása a remediáció vége fele kritikus, hiszen addigra már hatástalannak kellene lennie. A technológia folyamán is keletkezhetnek toxikus melléktermékek, és ezek terjedése is kritikus lehet, pl. *in situ* technológiák során, ezért az ökotoxikológiai tesztelést a technológia folyamán a vegyi anyag természetétől függő mértékben a vége felé intenzívebben alkalmazzuk.

Ökotoxikológiai tesztekkel a toxikus szennyezőanyag biológiai hozzáférhetőségét is követhetjük, hiszen a hozzáférhetőség feltétele a bidegradációnak és előfordul, hogy limitáló tényező. Ha a technológia során a hozzáférhetőség limitálónak válik, akkor a technológus két dolgot tehet: vagy gondoskodik a hozzáférhetőség növeléséről (tenzidek, ciklodextrinek, hőmérsékletnövelés alkalmazása), vagy ha egy biztonságos határon túl csökken a hozzáférhetőség, akkor ezt a csökkent állapotot stabilizálja (oxidatív körülmények, humuszképződés irányába eltolás).

**Integrált módszeregyüttes transzformátorolajjal szennyezett talaj  
*in situ* remediációjának követésére**

Remediáció: telítetlen zóna *in situ* kezelése bioventillációval,  
telítetlen zóna *in situ* mosása, talajvíz *ex situ* fizikai-kémiai kezelése

**A talajt és a szennyezőanyagot  
jellemező fiziko-kémiai  
és kémiai analitikai módszerek**

Talajlevegő hőmérsékletének  
és páratartalmának mérése

Talaj pH, redox-viszonyok,  
szervesanyag-tartalom,  
tápanyagellátottság  
(NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) vizsgálata

Ciklodextrin (RAMEB)  
meghatározás HPLC-vel  
a talaj sósavas  
kivonatából

Ultrahangos talaj extrakció  
hexán-aceton eleggyel:  
extraktumtartalom  
gravimetriás mérése

Ultrahangos talajvíz extrakció  
n-pentán eleggyel:  
extraktumtartalom  
meghatározása gravimetriával

Összes extrahálható  
szénhidrogén (EPH) meghatározása  
talajból és talajvízből GC-FID  
és/vagy FT-IR alkalmazásával

**Biológiai vizsgálatok**

Aerob heterotróf  
telepképző sejtek számának  
meghatározása

Szénhidrogén biodegradáló  
(transzformátorolaj bontó)  
sejtek koncentrációjának mérése

Talajaktivitás vizsgálata  
talajlélegzés (CO<sub>2</sub> termelés  
és O<sub>2</sub> fogyasztás) mérése  
alapján

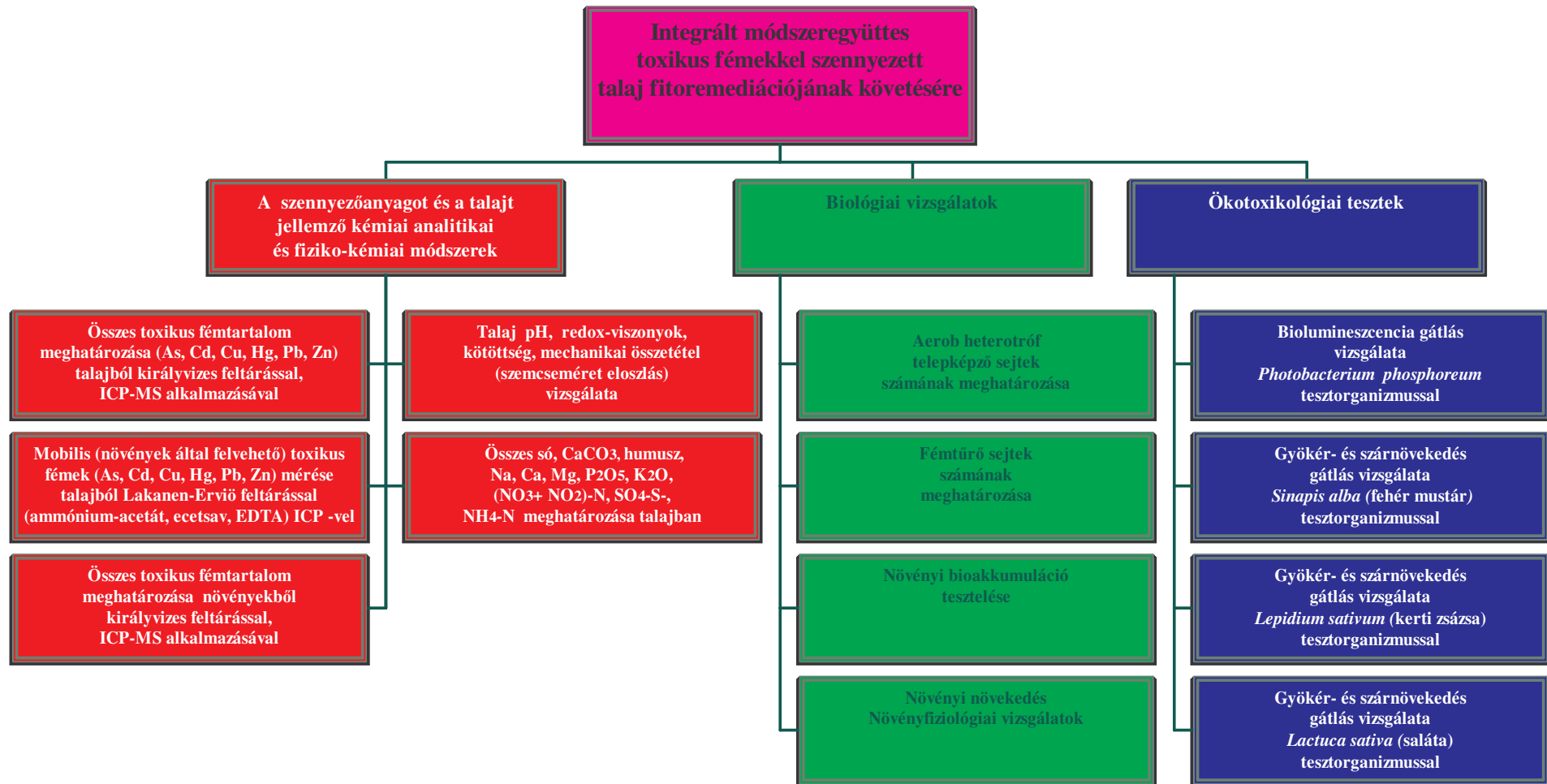
**Ökotoxikológiai tesztek**

Biolumineszcencia  
gátlás vizsgálata  
*Photobacterium phosphoreum*  
tesztorganizmussal

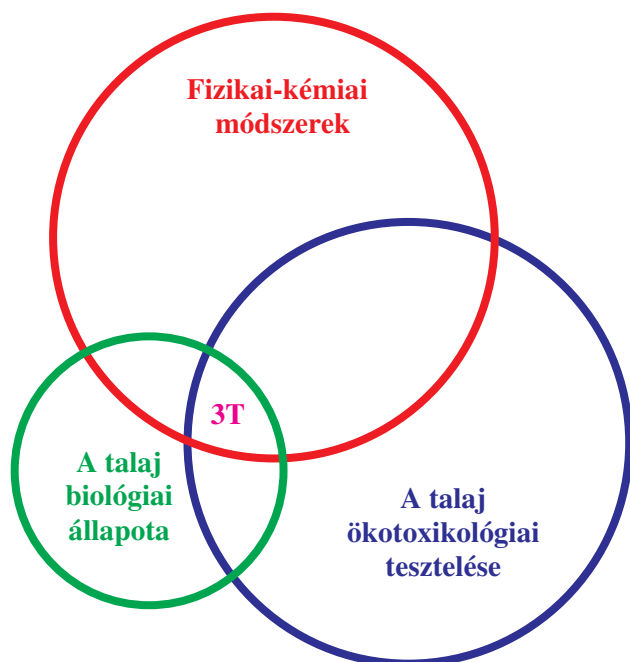
Gyökér- és szárnövekedés  
gátlás vizsgálata  
*Lepidium sativum* (kerti zsázsa)  
tesztorganizmussal

Gyökér- és szárnövekedés  
gátlás vizsgálata  
*Sinapis alba* (fehér mustár)  
tesztorganizmussal

Letalitás vizsgálata  
ugróvillás *Collembola*  
*Folsomia candida*  
tesztorganizmussal



## 2.5. A remediált talaj minősítése



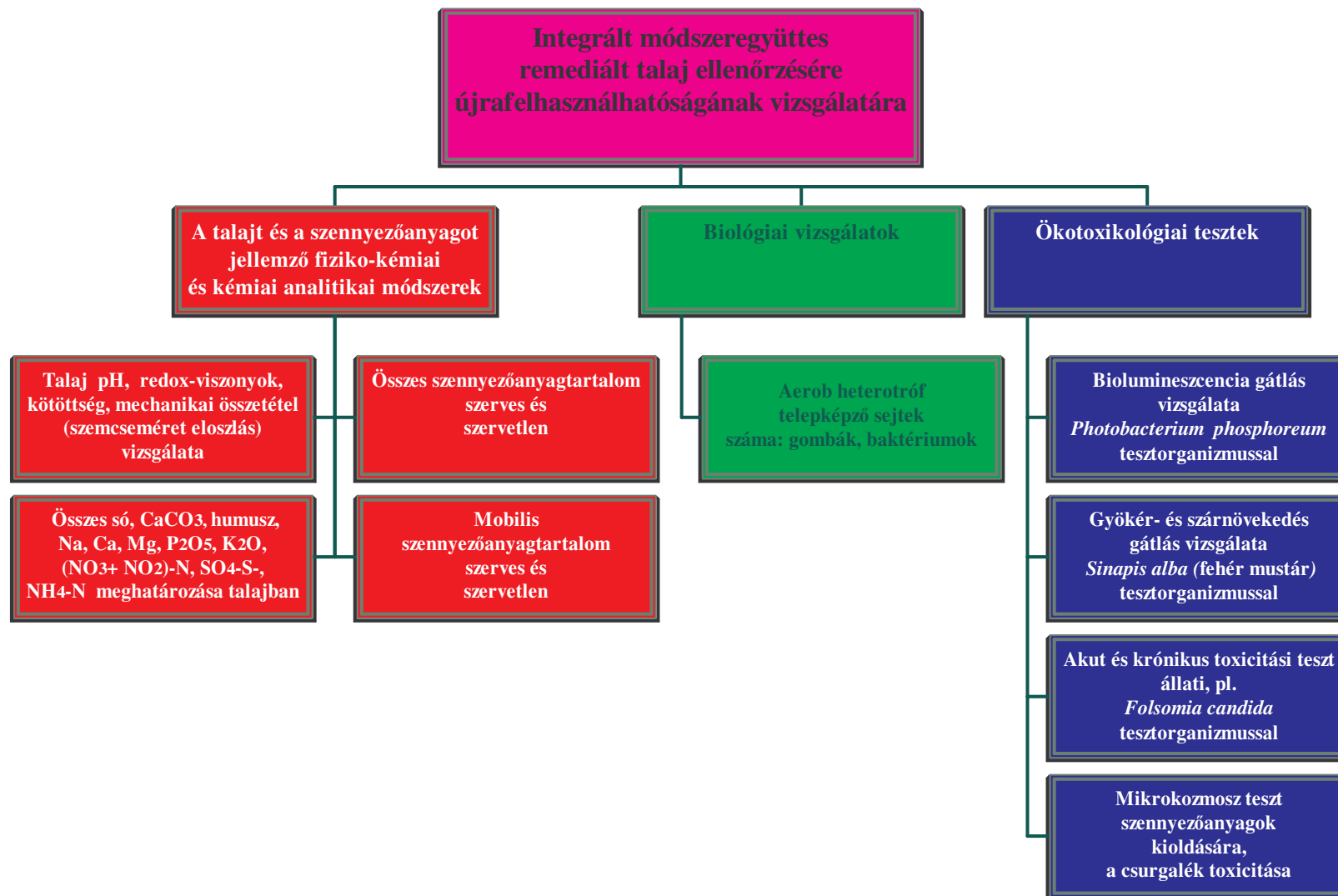
A **TalajTesztelőTriád** három tagja a remediáció során azonos hangsúlyt kap, de a remediáció befejeztével a talaj minősítésében a fizikai-kémiai és az ökotoxikológiai módszerek lesznek mérvadóak.

A remediált talaj jövőbeni használata, a talajkezelő telepen kezelt talaj újrafelhasználhatósága annak kockázatától függ.

Ismert szennyezőanyagok kémiai analízisén kívül a talaj egészségének hatását, kockázatát a toxikológiai tesztek adják meg (akut toxicitás, krónikus toxicitás, mutagén, teratogén hatás, a szennyezőanyag bioakkumulálhatósága, stb.).

Ma még kevésbé foglalkoztatja a gyakorlati szakembereket a szennyezett vagy a kezelt talaj újrafelhasználása, a talajok bizonyos célra történő használhatósága csupán kémiai jellemzőknek, szennyezőanyag koncentráció-határoknak eleget téve használhatóak. Ez a kémiai szemlélet nagymértékben korlátozza gondolkodásunkat és a talajok ésszerű és gazdaságos felhasználását. Az egyedi kockázatfelmérés során sem kötelező feltétel az ökotoxikológiai tesztelés.

A kezelt talajok ökotoxikológiai tesztelésen alapuló minősítésére való igény minden környezetközpontú gondolkodást célzó országban és tevékenységben megjelenik, az egységesített és szabványosított megoldások még váratnak magukra. Fontosságukat és sürgősségüket mi sem mutatja jobban, minthogy nélkülük egy immobilizáción vagy stabilizáción alapuló remediációs technológia eredményét – a jelenlévő kémiai koncentráció ellenére nagymértékben vagy teljesen lecsökkent kockázatot – meg sem tudjuk ítélni.



### 3. Az egyes fizikai-kémiai módszerek alkalmazási területei

A kidolgozandó módszer-együttesen belül a fizikai és kémiai módszerek jelentősége abban áll, hogy áttekinti és értékeli azokat a fizikai és kémiai tulajdonságokat, amelyek a remediációs technológiák során a lejátszódó folyamatokat pozitív vagy negatív irányban befolyásolhatják. A remediációs technológia tervezésekor és monitorozásakor természetesen a kedvezőtlen fizikai és kémiai hatások csökkentésére és a kedvező hatások erősítésére kell törekednünk. A tematikus munka során mind a szerves, mind a szervetlen szennyező anyagok jelenlétét figyelembevettük.

A jelen összefoglalóban áttekintjük azokat a fizikai és kémiai tulajdonságokat és meghatározási módszereket, amelyek a remediációs technológiában szerepet játszhatnak és elemezzük a remediáció tervezése, kivitelezése és ellenőrzése során történő alkalmazhatóságukat. A módszerek egy része szabványos, a talajok jellemzésére elfogadott módszer, más része saját fejlesztés, melyet mi alkalmaztunk először talajok, különösen szennyezett talajok jellemzésére.

#### 3.1. A gáz- és folyadékfázis jellemzése a háromfázisú talajban

A talajban lejátszódó transzport folyamatok kulcskérdésnek tekinthetők az *in situ* talaj remediációs technológiák kivitelezése során. Az anyagtranszport jelentheti mind a gáz halmazállapotú, mind a folyadék halmazállapotú anyagok talajban történő mozgását.

##### 3.1.1. A gázfázis jellemzése

A gáz halmazállapotú anyagtranszport közvetlenül meghatározza az *in situ* bioventilációs remediáció folyamatát. A gáz halmazállapotú anyagtranszport jellemzése a leggyorsabban egy hordozható és belső szivattyúval rendelkező gáz analizátorral oldható meg. A megfelelő talajmélységbe lehelyezett szonda segítségével a talajból kiszívhatjuk a gázfázist, melynek összetételét a gázanalizátor segítségével meghatározzuk. A gázfázis oxigén- és/vagy CO<sub>2</sub>-tartalmát kell ismernünk.

A gáz halmazállapotú anyagtranszport közvetve befolyásolhatja a biodegradáción alapuló bioremediációs technológia hatékonyságát is. Az aerob mikroorganizmusok oxigénellátottsága ugyanis jelentős hatást gyakorol a biodegradáció folyamatának sebességére. A megnövekedett CO<sub>2</sub>-tartalom pedig aktív mikroflórát jelez.

A **bioremediációs technológia** ("biodegradation / bioremediation") a biológiai kezelések közé tartozik. Mind *in situ*, mind *ex situ* körülmények között kivitelezhető. A remediálható szennyező anyagok: VOC, SVOC, üzemanyagok. A bioremediáció lényege: a szennyező anyagok lebontása mikroorganizmusok (gombák, baktériumok) által. Előnyei: olcsó fenntartás; természetes folyamatokra épít; lebontja a szennyező anyagokat. Hátrányai: nehéz követni; toxikus metabolitok keletkezhetnek. A **bioventillációs technológia** ("bioventing") az *in situ* bioremediációs kezelések közé tartozik. A bioventilláció lényege: oxigént injektálunk a talajba az aerob biodegradáció elősegítésére.

##### 3.1.2. A folyadékfázis jellemzése

A folyadék transzport jelentősége sokoldalú. A víztranszport elősegítheti a vízben oldott szennyezőanyagok (például egyes nehézfémek, arzén, szelén, stb.) mobilitását. A vízben oldott javítóanyagok, mint például a hozzáférhetőséget növelő adalékok (pl. a felületaktív tulajdonságokkal rendelkező ciklodextrinek) vagy a lebontást elősegítő mikroorganizmusok

(különböző oltóanyagok formájában) a vízmozgás segítségével a talaj megfelelő mélységébe juttathatók. Ha az anyagtranszportot gátolt, akkor a javítóanyag megfelelő mélységbe történő lejuttatása a technológia korlátját jelentheti. A szerves folyadékok transzportja viszont a kőolajszármazékokkal szennyezett talajokban kiemelt jelentőségű.

A talajban lejátszódó folyadéktranszportot egyrészt az áramló közeg (kőolajszármazékok illetve víz) tulajdonságai, másrészt a talaj fizikai és kémiai tulajdonságai befolyásolhatják.

### ***Fajlagos tömeg***

A kőolajszármazékok fajlagos tömege (sűrűsége) a „nem-vizes folyadékfázis” (Non - Aqueous Phase Liquid, a továbbiakban: NAPL) vertikális vándorlása szempontjából az egyik legfontosabb folyadéktulajdonság. A NAPL fajlagos tömegét gyakorlati szempontból a vízfázis fajlagos tömegéhez hasonlítjuk. A kőolajipari termékek fajlagos tömege általában jóval kisebb, mint a vízé (pl. benzin, kerozin: 0,7 - 0,8 g/cm<sup>3</sup>; gázolaj: 0,8 - 0,9 g/cm<sup>3</sup>). Néhány nyersolaj fajlagos tömege megközelítheti a vízét, amit az alkotó nagy szénatom-számú kátrányolajok (fajlagos tömeg: kb. 1,1 g/cm<sup>3</sup>) magas hányada magyaráz [3]. A szénhidrogének szénatom-szám nagysága és a halogénezettség mértéke határozza meg döntően a fajlagos tömeget. A víznél nagyobb fajlagos tömegű (1,2 - 1,8 g/cm<sup>3</sup>) halogénezett szénhidrogének lefelé irányuló vertikális mozgékonyasága értelemszerűen sokkal nagyobb, mint a kis fajlagos tömegű kőolajszármazékoké.

Mivel a különféle kőolajipari termékek általában könnyebbek a víznél, a felszín alatti talajrétegekbe kerülve a talajvíztükör felszínén (olajlencse formájában) halmozódhatnak fel. Előfordulhatnak egyidejűleg kisebb olaj-felhalmozódások zárványok formájában az ingadozó vízszintű talajvíztükör alatt is. A víz és a szerves szennyező anyag fajlagos tömege közötti különbséget a folyadék extrakciós technológia használja ki.

A ***folyadék/gáz extrakciós technológia*** ("fluid / vapor extraction") az *in situ* fizikai kezelések közé tartozik. A remediálható szennyező anyagok: VOC, néhány SVOC, kis fajlagos tömegű üzemanyagok. A folyadék/gáz extrakció lényege: a folyadék/gáz eltávolítása extrakciós kutakon keresztül vákuumszivattyú alkalmazásával. Előnye: gyors remediáció. Hátránya: nem hatékony heterogén területeken.

### ***Határfelületi feszültség – nedvesítő képesség***

A felszín alatti talajrétegek kapilláris pórustereiben található vizes fázis, a NAPL és a gázfázis mozgékonyaságát a pórusokban fellépő kapilláris erők befolyásolják. A szerves szennyező anyagok (pl. kőolajszármazékok, üzemanyagok) mozgásának szempontjából fontos a szilárd felületekkel érintkező folyadékok és gázok, illetve a szilárd felületekkel érintkező, egymással nem elegyedő folyadékok rendszerében fellépő határfelületi erők vizsgálata. A olaj – víz illetve olaj – levegő határfelületeken fellépő határfelületi feszültség értéke függ a hőmérséklettől, melynek növekedésével csökken, a vizes közeg pH értékétől, a jelenlevő gázoktól és felületaktív anyagoktól [4;5].

<sup>3</sup> Schwille, F. (1981). Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water. The Science of the Total Environment, 21. 173-185.

<sup>4</sup> Mercer, J. W.; Cohen, R. M. (1990). A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6. 107-163

<sup>5</sup> Davis, E. L.; Lien, B. K. (1993). Laboratory study on the use of hot water to recover light oily wastes from sands. EPA. EPA/600/R-93/021. Ada. Oklahoma, 59 p



A telítetlen talajrétegekben a víz tekinthető a nedvesítő fázisnak, míg a levegő a kevésbé nedvesítőnek. A különböző szénhidrogén-származék – víz – szilárd fázis rendszerekben a nedvesítés sorrendje általában: víz > szénhidrogén > levegő. Ettől eltérő lehet a nedvesítési sorrend abban az esetben, ha időben elsőként a szénhidrogén nedvesítette a szilárd fázist. A szénhidrogén szénláncok növekedése a nedvesítő hatás növekedését vonja maga után.

A szilárd fázis humusztartalma illetve felületaktív anyagok jelenléte is befolyásolja a nedvesítési viszonyokat [6]. A talajok kapilláris rendszerében zárványszerűen megtalálható immobil olajszenyeződések mobilizálása szempontjából a fellépő kapilláris erők (és az azt kialakító határfelületi feszültségek, nedvesítési viszonyok) ismerete elengedhetetlen [Davis, 1993].

A határfelületi feszültség **bármely remediációs technológia** során nagy jelentőségű. Felületaktív adalékanyagok alkalmazásával elősegíthető a folyadék állapotú szerves szennyezőanyagok talajban történő áramlása.

### **Viszkózitás**

Általában a szerves folyadékok abszolút viszkózitása növekszik a növekvő molekula-mérettel, a molekulák összetettségével és a polaritással, ugyanakkor csökken a hőmérséklet emelkedésével, a halogénezettség fokának növekedésével.

A folyadékok mobilitásának a viszkózitással való kapcsolata általánosságban úgy jellemezhető, hogy az alacsonyabb kinematikai viszkózitású folyadékok talajokba szivárgása gyorsabb, mint a nagyobb kinematikai viszkózitásúaké. Ennek megfelelően a benzinfélék és az aromás hígítószerke a víznél gyorsabban, a gázolaj, kerozin és egyéb viszkózusabb olajok a víznél lassabban szivárognak a felszín alatti talajrétegekbe. Mindez csak abban az esetben igaz, ha a folyadékok durva porózus közegen szivárognak át és a pórusokat teljes mértékben a NAPL telíti. Amennyiben a pórusok részben víztelítettek – általában a természetben ez fordul elő – a NAPL relatív mozgékonyágát elsősorban a pórusok NAPL -lal való telítettségének mértéke határozza meg [7;8].

A viszkózitásnak a talajban történő áramlást felhasználó remediációs technológiák esetében van jelentősége. Ilyen technológia például a talajöblítés.

A **talajöblítési technológia** ("soil flushing") az *in situ* fizikai kezelések közé tartozik. A remediálható szennyező anyagok: VOC, SVOC, néhány fém, üzemanyagok, peszticidek. A talajöblítési technológia lényege: egy oldatot injektálunk a talajba, ami a mobilis szennyező anyagokat elszállítja oda, ahol azokat extrahálhatjuk és kezelhetjük. Előnyei: nem kell a talajt elhordani; a technológia hordozható. Hátrányai: korlátozott hatékonyság; a szennyező anyag szétterjedésének kockázata.

---

<sup>6</sup> Amyx, J. W.; Bass, D. M.; Whitting, R. L. (1960). Petroleum reservoir engineering. Physical properties. New York. McGraw-Hill Book Company, 610 p

<sup>7</sup> Testa, S. M.; Winegardner, D. L. (1991). Restoration of petroleum-contaminated aquifers. Chelsea, Michigan. Lewis Publishers. 269 p

<sup>8</sup> Lyman, W. J.; Reidy, P. J.; Levy, B. (1991). Assessing UST corrective action technology. A scientific evaluation of the mobility and degradability of organic contaminants in subsurface environments. US. EPA. EPA/600/2-91/053. Cincinnati. Ohio, 353 p

## Illékonyság

A szerves szennyező anyagok (pl. kőolajszármazékok) illékonysága fontos segítség a szennyezett területek felderítésében, már igen kis koncentrációjú szénhidrogén jelenléte is kimutatható a talaj- és talajvíz-mintákban érzékszervi úton, jellemző szaguk alapján [9].

A szénhidrogének gőznyomása egyfajta „levegő oldhatósági határt” fejez ki (koncentráció helyett nyomás mértékegységben), ily módon analóg a szénhidrogének vízdoldhatóságával. A gőznyomás (és a párolgóképesség) általában növekszik, ha a szénhidrogénekben növekszik az alifás szénláncok aránya. Néhány kőolajszármazék és a víz átlagos gőznyomása 30 °C-on a következő: víz 0,04598 Pa, benzín 1,50012 Pa, kerozin 0,01800 Pa, gázolaj  $7,5 \cdot 10^{-8}$  –  $7,5 \cdot 10^{-7}$  Pa [10]. A különféle szénhidrogének párolgóképesség alapján végzett osztályozásakor „párolgónak” nevezik a 0,01 Pa-nál (20 °C) nagyobb, „félleg párolgónak” a 0,01 és  $10^{-12}$  torr (20 °C) közötti gőznyomású folyadékokat.

Felszín alatti tárolótartályok kilyukadása esetében amennyiben a talajba szivárgó szénhidrogének gőznyomása 0,004 Pa-nál nagyobb, a szennyeződés jelentős részének elpárologásával lehet számolni.  $10^{-9}$  Pa-nál kisebb gőznyomású szénhidrogének esetében ugyanakkor nem várható a szennyeződések számottevő elpárologása [Grubb, 1994]. A fenti általános megállapítások a felszín alatti talajrétegekben jól alkalmazhatók abban az esetben, amikor a NAPL a telítetlen talajrétegekben közvetlenül érintkezik a gázfázissal.

A forráspont is tájékoztat a folyadékok párolgó képességéről. Hagyományosan a folyadékok forráspontját a vízéhez hasonlítjuk és az alacsony forráspontúak (f.p. < 100 °C), valamint a magas forráspontúak (f.p. > 100 °C) közé soroljuk őket [11].

Az illékonyság szerepe a **folyadék/gáz extrakciós technológia** és a **termikus deszorpciós technológia** esetében meghatározó.

A **termikus deszorpciós technológia** ("thermal desorption") a hőkezelések közé tartozik. Mind *in situ*, mind *ex situ* körülmények között kivitelezhető. A remediálható szennyező anyagok: SVOC, PAH vegyületek, PCB vegyületek, peszticidek. A hődeszorpciós technológia lényege: az alacsony forráspontú szennyezőanyagokat elpárologtatjuk mérsékelt hevítés révén. Előnye: a különböző szennyezőanyagok különböző fűtőberendezésekkel távolíthatók el. Hátrányai: nem hatékony heterogén talajokban; a talaj nedvessége költségnövelő tényező.

## Vízdoldhatóság

Olyan esetekben, amikor a NAPL a talajvíztükör alatt zárványok formájában található illetve a szerves szennyeződés a vízbe beoldódott, a szénhidrogén párolgóképessége már a vízdoldhatóság függvénye, hiszen megszűnt a közvetlen kapcsolat a NAPL és a gázfázis között. Ebben a helyzetben a szénhidrogének párolgóképességének becslésére sokkal megfelelőbb a Henry-féle állandó ( $K_H$ ) használata. A Henry-féle állandó ( $K_H$ ) a szerves folyadékok (pl. szénhidrogének) víz / levegő megoszlási állandója, amelyet a szénhidrogének atmoszférában kifejezett gőznyomásának és a  $\text{mol/m}^3$ -ben kifejezett vízdoldhatóságának hányadosából számítanak ki adott hőmérsékleten. Azok a szénhidrogének, amelyeknél  $K_H >$

<sup>9</sup> Major P. (1991). Kárelhárítási kézikönyv. (kézirat). 299 o

<sup>10</sup> Makó A. (1995). A talaj szilárd fázisa és a szerves folyadékok kölcsönhatásai. Kandidátusi értekezés. Keszthely. 103 p

$10^{-5}$  atm\*m<sup>3</sup>/mol, sikeresen kiűzhetők a talajvízből „kilevegőztetési” technológiák segítségével [11].

A kőolajnak és származékainak vízdoldhatósága - egyéb folyadékokkal összevetve - igen alacsony, azonban ez az alacsony vízdoldhatóság is sok esetben jelentős talaj- vagy felszíni vízszennyezés forrása lehet. A kőolajszármazékokat alkotó szénhidrogén vegyületek vízdoldhatósága széles határok közt változhat. A különböző szénhidrogéncsoportok vízdoldhatósága 30 °C -on a következő: aromások 50 – 1800 mg/L, diolefinok 50 – 800 mg/L, olefinok 2 – 200 mg/L, naftének 8 – 160 mg/L, paraffinok 1 – 60 mg/L [9]. A vízdoldhatóság függ a molekulatömegtől (csökkenő molekulatömeggel növekszik az oldhatóság), a telítettségétől (pl. a ciklusos telített szénhidrogének az aromásoknál kevésbé oldódnak) és a hőmérséklettől (a hőmérséklet növekedésével emelkedik az oldhatóság) [9].

Valóságos körülmények között a talajban a vízfázis szénhidrogén-koncentrációja messze elmarad a laboratóriumi körülmények között mérhető elméleti egyensúlyi koncentrációktól. Ennek az oka egyrészt az, hogy a kőolajszármazék és a víz nem keveredik egyenletesen a talajokban. Másrészt a vízben oldott vegyületek koncentrációja a fázisok érintkezési felületétől távolodva állandóan csökken a hígulás, az adszorpció, a párolgás és a biodegradáció következtében [12].

A vízdoldhatóság mértéke a szennyezett talajvizek esetében kiemelkedő jelentőséggel, jelentőségű. A szennyezett talajvizeket a *folyadék/gáz extrakciós technológia* révén távolíthatjuk el a talajból. A vízdoldhatóság határozza meg a bioremediációs technológia hatékonyságát is: csak a vízben oldott komponensek hozzáférhetők a mikrobák számára. Ezért fontosak a szennyezőanyagok vízdoldhatóságát fokozó segédanyagok, pl. ciklodextrinek, tenzidok.

### ***Oktanol - víz megoszlási hányados***

Az oktanol - víz megoszlási hányados ( $K_{ow}$ ) a szerves folyadékok (pl. szénhidrogének) hidrofób hajlamának illetve szorpciós tulajdonságainak jellemzésére szolgáló mérőszám. Az oktanol mind a vízben oldhatatlan szerves folyadékfázis, mind pedig a talajok szerves anyagának szimulálására szolgál. A  $K_{ow}$  az oktanolban mérhető szénhidrogén-koncentráció és a vízben mérhető szénhidrogén-koncentráció hányadosa. Mivel az egyes szerves szennyező anyagok  $K_{ow}$  értéke gyakran nagyságrendekkel térhet el egymástól, a gyakorlatban általában a  $K_{ow}$  logaritmusát használjuk ( $\log K_{ow}$ ). A negatív  $\log(K_{ow})$  értékek a szennyeződések hidrofil jellegére utalnak (a szennyeződések nagy része a vizes fázisban található), a pozitív  $\log(K_{ow})$  értékek viszont azt mutatják, hogy a szennyeződések inkább hidrofób jellegűek, szívesebben alkotnak önálló fázist, erősen adszorbeálódnak a szilárd fázishoz vagy elpárologhatnak [8,11].

A szerves szennyező anyagok oktanol - víz megoszlási hányadosa a talajokban történő megkötődés mértékét fejezi ki, ezért *valamennyi remediációs technológia* esetében fontos paraméternek tekinthető.

---

<sup>11</sup> Grubb, D. G.; Sitar N. (1994). Evaluation of technologies for in-situ cleanup of DNAPL contaminated sites. US EPA. EPA/600/R-94/120. Ada. Oklahoma 35 p

<sup>12</sup> Bruce, L. G. (1993). Refined gasoline in the subsurface. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 77 (2) 212224

## 3.2. A talajok jellemzése

### 3.2.1. A talajok fizikai jellemzése

#### *A fajlagos felület jellemzése*

A szerves szennyező anyagok (pl. a nehézfémek, az anionos formában lévő és jól oldódó arzén illetve szelén, stb.) koncentrációjukkal arányos, azaz elhanyagolható mértékű hatást gyakorolhatnak a talaj fizikai tulajdonságaira. A szerves szennyező anyagok hatása más jellegű, amit hidrofób tulajdonságuk okoz. A szerves szennyeződések hidrofób tulajdonságuk miatt igyekeznek a talajban elkülönülten, "önállóan" viselkedni. Ezzel szemben a kettős természetű, azaz hidrofil és hidrofób tulajdonságokkal egyaránt rendelkező felületaktív anyagok (mint például a hozzáférhetőséget növelő felületaktív adalékanyag, a random metilezett  $\beta$ -ciklodextrin, RAMEB) mind a talajfolyadékfázisának tulajdonságait (felületi feszültség, viszkozitás, fajlagos tömeg), mind a talaj szilárd fázisának tulajdonságait megváltoztathatják. Az ilyen hidrofil - hidrofób javító anyagok – sajátos felületi tulajdonságaik miatt, – a talaj egyes alkotórészeivel felületi kölcsönhatásba léphetnek, s így várhatóan sokkal nagyobb talajfizikai változásokat indukálhatnak, mint a "csak" hidrofób szerves szennyezőanyagok. Ez tette szükségessé a felületaktív adalékanyag és a talaj közötti felületi kölcsönhatások jellemzését.

A talaj felületi tulajdonságait megváltoztató folyamatok tanulmányozásához szükség van a talajfelület nagyságának meghatározására. Ennek érdekében áttekintettük az adszorbensek és katalizátorok felület meghatározására szolgáló módszereket. A szakirodalom áttekintése és kritikai értékelése során arra a következtetésre jutottunk, hogy a talajok fajlagos felületének mérésére elsősorban azok a módszerek javasolhatók, amelyek elméletileg jól megalapozottak. Az inkább gyakorlati igényeket kielégítő empirikus módszerek csak másodsorban javasolhatók. Végül a fajlagos felület vízgőz adszorpcióval történő mérési módszere mellett döntöttünk, melynek kiértékelését mind a BET egyenlet, mind az Aranovich egyenlet alapján elvégezhetjük.

A RAMEB és a legfontosabb agyagásványok valamint különböző talajok közötti kölcsönhatásokat tanulmányozva megállapítottuk, hogy a RAMEB és az agyagásványok illetve a talajok felülete között erős kölcsönhatás lép fel, ami együtt járt a fajlagos felület megváltozásával is.

#### *A fajlagos felület mérésének jelentősége:*

1. A talajremediációban alkalmazott segédanyagok tesztelése. Rendkívül lényeges a hidrofil és hidrofób tulajdonságokkal egyaránt rendelkező segédanyagok által előidézett kölcsönhatások, talajfizikai változások jellemzésekor. Ez a bevezetés előtt álló, új anyagok esetében alapvetően fontos, ugyanis ismernünk kell a javítóanyag által előidézett felületi változásokat.

2. Talajfizikai változások jellemzése. A talajok fajlagos felületének jellemzése viszonylag ritkán használt talajjellemző. Amikor azonban a talajba bejuttatott valamilyen anyag (javítóanyag, szerves szennyezőanyag, stb.) felületi kölcsönhatások felléptét valószínűsítheti, akkor ennek igazolására viszont a leginkább javasolható módszer.

3. Szerves szennyező anyagok vizsgálata. A talajba jutott szerves szennyező anyagok (különösen az olajszenyeződések) a talaj aggregátumok külső felületein adszorbeálódnak és ezáltal a belső mikropórusokat és rétegek közötti tereket blokkolják. A vízgőz ezáltal nem képes a belső terekben adszorbeálódni, s a mérhető fajlagos felület csökken. Emiatt is különös jelentő-

sége van az olyan típusú anyagoknak, melyek ezeket a „blokkoló” olajos rétegeket megbontják. A „blokkoló” hatás csökkentése elősegíti a belső terekben lévő tápanyagok feltáródását, a belső terekben levő mikroorganizmusok tevékenységének kibontakozását, az aerob mikroorganizmusok oxigénhez jutását, stb.

A fajlagos felület mérést elsősorban az adott szennyezett területen folytatandó bioremediációs technológia kidolgozása során tarjuk előnyösnek. A bioremediációs technológia követése során, mint monitoring módszer csak igen homogén rendszerek (pl. laborkísérletek) során javasolható.

### ***A mechanikai összetétel meghatározása***

Az elemi szemcsékre diszpergált talajszuszpenziót ülepítő hengerben ülepedni hagyjuk. A Stokes egyenlet alapján az egyes ülepedő szemcsefrakciók százalékos mennyiségét kiszámítjuk, ami megadja a talaj mechanikai összetételét [13].

A mechanikai összetétel a talajok alapvetően fontos tulajdonsága, ami a talajok szemcseméret eloszlását jellemzi. Segítségével meghatározható a talajok homokfrakciójának, iszapfrakciójának és agyagfrakciójának nagysága. Az agyagfrakció nagysága a talaj kolloidkémiai tulajdonságait alapvetően megszabja. Agyagos talajok esetén igen sok esetben tapasztalható a talaj rossz vízvezető képessége és kedvezőtlen levegőellátottsága, ami a remediációs technológiák kivitelezését is megnehezítheti. A talaj tápanyagainak jelentős részét is az agyagfrakció tartalmazza.

A talaj mechanikai összetételét - mivel alaptulajdonság - ***mindegyik remediációs technológia esetében*** érdemes meghatározni.

### ***Az összes porozitás meghatározása***

A talaj összporozitásán az egységnyi térfogatú, bolygatatlan szerkezetű talaj térfogatszázalékban kifejezett összes hézagterfogatát értjük [13]. Az összes porozitás meghatározható számítással (a talaj sűrűségének és térfogattömegének ismeretében) vagy méréssel (a talaj vízzel való telítése révén).

A talaj összes porozitása – azaz a talajban lévő hézagter meghatározása – alapvetően fontos ***mindegyik remediációs technológia esetében***, hiszen a hézagterfogát mind a folyadéktranszportot, mind a gáztranszportot befolyásolja.

### ***A pF görbe jellemzése***

A talaj által visszatartott víz - a kötőerők fajtájától, nagyságától, érvényesülésétől függően - különböző mozgékonyaságú nedvességformákból áll. A nedvességformák aránya szoros kapcsolatban van a talaj szemcseösszetételével, szervesanyag-tartalmával és a pórusméret eloszlással.

A talaj nedvességtartalmát a szívóerő függvényében ábrázolva olyan görbe szerkeszthető, amelyről a különböző szívóerővel kötött nedvességfrakciók mennyisége közvetlenül leolvasható. Az így nyert görbét pF görbének nevezzük. A talaj nedvességtartalmát a hazai gyakorlatban térfogatszázalékban, a tenzió értékeket vízoszlop-centiméter logaritmusaként ábrázoljuk.

---

<sup>13</sup> Várallyay Gy. (1993). A talajok mechanikai tulajdonságainak meghatározása. In: Buzás I. (szerk.) 1993. Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv I. A talaj fizikai, vízgazdálkodási és ásványtani vizsgálata. INDA 4231 K., Budapest.

A kiválasztott három teszt-talaj pF görbéje közötti különbség elsősorban a mechanikai összetételükben (homok, vályog és agyag) mutatkozó különbségből adódott.

A pF görbe alapján a növények számára hasznosítható víztartalom a homoktalajban 15%, a vályogtalajban 24% és az agyagtalajban 17% volt. A vályog talaj nagy hasznosítható víztartalommal rendelkezik, miközben a homok és az agyag talaj hasznosítható vízkészlete gyakorlatilag megegyezett.

A remediáció hatékonyabbá tételére törekvés miatt fontos a gravitációs póruster jellemzése, ami a szabadföldi vízkapacitásnak megfelelőnél kisebb tenzióval kötött ( $pF < 2,3$  vagy  $2,5$ ) víztartalmat jelenti. A gravitációs póruster nagysága az agyagtalaj esetében 4%, a homoktalaj esetében 24% és a vályogtalaj esetében 10%.

#### ***A pF görbe mérésének jelentősége:***

A pF görbe mérése a nem szennyezett, kontroll talaj esetén fontos. A pF görbe felvétele révén megtudhatjuk, hogy a szennyezett talaj környezetében a talajban lévő víz mennyire kötött, milyen a talajban levő és vízzel telített pórusok méret szerinti eloszlása. Különösen a makropórusok jelentősége nagy, melyek mind a folyadékáramlásban, mind a talaj gázanyagcsere forgalmában kiemelkedő jelentőségűek.

#### **A kapilláris vízemelése jellemzése**

A szabad vízfelülettel érintkező talajoszlopban a víz a talaj pórusaiban felemelkedik. Ezt a jelenséget nevezzük a talaj kapilláris vízemelésének, ami a gyakorlatban a talajvízszint feletti rétegekben mindig előfordul. A talajnak e tulajdonsága leginkább a szemcseösszetétellel áll összefüggésben, de egyes talajkémiai és szerkezeti tulajdonságok is kifejezésre jutnak benne.

A kapilláris vízemelés magasságán azt a mm-ben kifejezett magasságot értjük, amelyet az üvegcsőben levő talajoszlopban a víz meghatározott idő elteltével elér [14]. A kapilláris vízemelés magassága összefügg a talajpórusok sugarával. A kapilláris vízemelés magasságát a folyadékfázis felületi feszültsége és a nedvesítési szög is befolyásolja. Felületaktív anyagok a folyadékfázis e két tulajdonságát közvetlenül megváltoztatják, ami a kapilláris vízemelés nagyságát is befolyásolja.

A kapilláris vízemelés sebessége közvetlenül a pórusok méreteitől, közvetve a részecskék nagyságától függ. Mados [15], Kreybig [16,17] és Klimes-Szmik [18] munkái során az a felfogás alakult ki, hogy talajaink kötöttsége és a talajok mindazon vízgazdálkodási sajátosságai, amelyek kötöttségükkel állnak összefüggésben, egy időpontban az 5 óra elteltével mért kapilláris vízemelés értékével jellemezhetők. A hazai kutatók eredményei szerint a szabad vízfelülettel érintkező talajoszlopokban felfelé irányuló vízmozgás kezdeti szakasza alkalmasabb a talajok jellemzésére, mint a végső szakasza.

A kapilláris vízemelés mértéke nem kizárólag a talajban levő agyagfrakció mennyiségének a függvénye, kifejezésre jutnak benne mindazok a talajalkotó részek, amelyek a vízzel érintkező talaj pórusterének jellegét és a kapilláris vízmozgás sebességét befolyásolják. A ka-

<sup>14</sup> Ballenegger R., di Gléria J. (szerk.) (1962). Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazdasági K., Budapest

<sup>15</sup> Mados (Kotzmann) L. (1939). Öntözésügyi közl. I. 1.

<sup>16</sup> Kreybig L. (1937). Magy. Kir. Földtani Int. évi jelentése. Budapest. 1933-1936

<sup>17</sup> Kreybig L. (1951). A talajok hő- és vízgazdálkodása. Budapest

<sup>18</sup> Klimes-Szmik, A. (1957). A talaj kapilláris vízemelése. In: di Gléria J., Klimes-Szmik A. és Dvoracek M. 1957. Talajfizika és talajkolloidika. Akadémia K. Budapest.

pilláris vízemelés laboratóriumi mérése tehát értékes tájékoztatást ad a talaj némely fontos jellemzője tekintetében, olyan eredményt, amely természetes körülmények között is érvényesnek tekinthető megfelelő értékelés esetén.

A kapilláris vízemelés *a talajvízszint feletti talajrétegek illetve a szennyezett talajvizek remediációja* során nagy jelentőségű.

A kiválasztott teszt-talajok kapilláris vízemelését tanulmányozva megállapítottuk, hogy a három talaj kapilláris vízemelése jelentősen eltért egymástól: a homoktalajban igen nagy (kb. 500 mm), a vályogtalajban közepes (kb. 360 mm), az agyagtalajban kicsi (kb. 125 mm) volt. Összehasonlítva a talajoldat kapilláris vízemelését a RAMEB tartalmú oldat kapilláris vízemelésével nem tapasztalunk jelentős különbséget. A RAMEB felületi feszültséget csökkentő volta a kapilláris vízemelés mérésével nem volt kimutatható, mert a különböző oszlopok eltérő pórusméret eloszlása ezt a hatást elfedte.

#### ***A kapilláris vízemelés mérésének jelentősége:***

1. A mérés elméletileg összefügg az áramló közeg felületi feszültségével és nedvesítési szögével. E két jellemző fontossága a hidrofób és hidrofil tulajdonsággal egyaránt rendelkező javítóanyagok, pl. RAMEB esetén is egyértelmű, amelyek nemcsak az áramló közeg minőségét tudják megváltoztatni, hanem felületi kölcsönhatásokat is indukálhatnak.

2. Módszertani előnyök. Viszonylag nagy mennyiségű (250 – 500 g) talajmintát kell vizsgálni, ami a vizsgálati eredmény reprezentativitása miatt előnyös. A mérés kivitelezése ugyancsak egyszerű, nem igényel műszereket és magasan kvalifikált technikusokat.

3. Potenciális monitoring módszer. A bioremediáció során a talaj szerves anyag szennyezettsége (olajtartalma) csökkenésével a talajfelületek hidrofób borítottsága is csökken, a víz felfelé történő mozgása egyre kevésbé lesz gátolt, ami növekvő kapilláris vízemelést tesz lehetővé. A kapilláris vízemelés mérése tehát a bioremediációs folyamat előrehaladásának egyik indikátora lehet.

4. A talajtani gyakorlatban a kapilláris vízemelés vizsgálata a talajvízszint feletti talajrétegekben lejátszódó és felfelé irányuló vízmozgás esetén jelentős. Amennyiben a talajvíz szennyezett, akkor a kapilláris vízemelés a jól oldódó és nem adszorbeálódó szennyező anyagok (pl. nitrát, arzén, szelén, stb.) felfelé irányuló mozgását is jellemzi.

#### ***A hidraulikus vezetőképesség jellemzése***

A kapilláris vízemeléssel végzett kísérleteink azt bizonyították, hogy azonos térfogat-tömegű talajoszlopokban a pórusméret eloszlás különbözősége elfedte az áramló közeg tulajdonságaiban bekövetkező változásokat. E tapasztalatok alapján a folyadékáramlást – a valódi permeabilitás helyett – a hidraulikus vezetőképesség mérése révén jellemeztük.

A hidraulikus vezetőképesség a vízzel telített (kétfázisú) talaj egységnyi keresztmetszetén egységnyi mozgóerő (hidrosztatikus nyomáskülönbség) hatására időegység alatt átszivárgó folyadék mennyisége, jele: K, általánosan használt mértékegysége: cm/nap.

A K-értékek jól felhasználhatók a talaj szerkezeti állapotának, a talajszerkezet stabilitásának, a talaj pórusviszonyainak jellemzésére, s - ezen keresztül - egyes talajképződési folyamatok és/vagy mesterséges beavatkozások talajfizikai hatásának indikálására is.

A hidraulikus vezetőképesség meghatározása két módszerrel történhet.

Az *állandó víznyomásos* ("constant head") módszert nagy hidraulikus vezetőképességű talajok (K > 15 cm/nap) vezetőképességének laboratóriumi meghatározására használjuk. A

módszer elvi alapja, hogy a talaj felszínén állandó vízszintet tartunk és mérjük a talajon időegység alatt átszivárgó víz mennyiségét [19].

A *csökkenő víznyomásos* ("falling head") módszert a kis hidraulikus vízvezető képességű talajok ( $K < 15$  cm/nap) vezetőképességének laboratóriumi meghatározására használjuk [19].

A kiválasztott három talaj hidraulikus vezetőképessége jelentősen eltért egymástól.

A homoktalaj hidraulikus vezetőképessége nagy volt (150-300 cm/nap), melyet az állandó víznyomás módszerével mértünk meg. A kísérleti eredmények azt jelezték, hogy a RAMEB megnövelte a homoktalaj hidraulikus vezetőképességét (300-500 cm/nap).

A budai vályogtalaj hidraulikus vezetőképessége (2-5 cm/nap) két nagyságrenddel kisebb volt, mint a homoktalajé. A vályogtalaj hidraulikus vezetőképességét a csökkenő víznyomás módszerével mértük meg. E talajban már sokkal kevesebb a nagy vízvezető képességű makropórus, emiatt a hidraulikus vezetőképesség nagysága is sokkal kisebb volt. A vályogtalajban a kapilláris pórusok mennyisége dominál, ami e talajok kiváló víztároló képességét eredményezi. Az agyagtalajban a hidraulikus vezetőképesség még egy nagyságrenddel kisebb volt (0,2 - 0,4 cm/nap).

A lefelé irányuló áramlás kulcsszerepet tölt be a szennyező anyagok talajban történő vízmozgásában, melynek oka, hogy a talajok elsődleges szennyeződése az esetek döntő többségében a felszínen illetve a felszíni talajrétegben következik be. A talajban történő folyadékfázis áramlásának igen fontos jellemzője a hidraulikus vezetőképesség, mivel ez a mérési módszer a felülről lefelé történő áramlást írja le.

#### ***A hidraulikus vezetőképesség mérésének jelentősége:***

1. Lefelé irányuló áramlás jellemzése. A hidraulikus vezetőképesség mérése elsősorban a folyadékfázis lefelé irányuló transzportjánál kiemelt jelentőségű. Az áramló fázis lehet vizes fázis, olajos fázis, vizes/olajos fázis. Módszertanilag a vizes folyadékfázis áramlásának mérése a legmegbízhatóbb és a legkidolgozottabb.

2. Oldott anyagok áramlása. A jól oldódó szennyező anyagok mozgása a vizes fázis mozgásának jellemzése révén jól leírható, amennyiben az oldott anyag a talaj felületével nem lép kölcsönhatásba (pl. ioncsere, felületi kicsapódás, stb. révén). Ezt a két feltételt főként az anionos formában levő szennyező anyagok teljesítik, mint arzén, szelén, nitrát, ugyanis a talajok anion kicserélő kapacitása kicsi.

3. Korlátozottan oldódó anyagok transzportja. A korlátozottan oldódó anyagok mozgása a hidraulikus vezetőképesség mérés révén becsülhető, amennyiben az oldhatóság mértéke a talajban nem változik meg, azaz a korlátozottan oldható anyag a talaj felületével nem lép kölcsönhatásba. Ez az eset főként a vízben oldódó szerves anyagok esetére igaz, mint amilyen például a DOC (oldott szerves szénvegyületek). Ismert, hogy a DOC számos nehézfémvel képes komplexet képezni, s ezáltal mobilizálni tudja ezeket a szennyező anyagokat (pl. rezet, cinket, stb.).

4. Potenciális *in situ* mérési módszer. A hidraulikus vezetőképesség mérése főként laboratóriumi körülmények között történik. E módszer megfelelő terepi adaptálás esetén potenciális *in situ* mérési módszerként is alkalmazható a bioremediáció folyamatának követésére. Létezik ritkábban alkalmazott olyan mérési megoldás is, amelyik terepi viszonyok között alkalmazható.

---

<sup>19</sup> Buzás I. (szerk.) (1993). Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszertan 1. A talaj fizikai, vízgazdálkodási és ásványtani vizsgálata. INDA 4231 K., Budapest



### ***A hidraulikus vezetőképesség mérés korlátai:***

1. Bolygatatlan szerkezetű minta. A hidraulikus vezetőképesség mérése bolygatatlan szerkezetű mintákkal történik az eredeti, szabványos módszer szerint. Ez a mintavételt nehezen kivitelezhetővé teszi, különösen a mélyebb rétegekből történő mintavétel esetén, ami csak egy talajszelvény feltárásával oldható meg.

2. Nagymértékű eltérések. A párhuzamosan vett és bolygatatlan szerkezetű minták pórusméret eloszlása igen eltérő lehet, ez viszont a legnagyobb pórusok esetén okozza a legnagyobb eltéréseket. Emiatt a makropórusok mérettartományában halmozódnak fel a párhuzamosan vett és bolygatatlan szerkezetű talajminták közötti eltérések, ami pedig a folyadék mozgásánál a legfontosabb mérettartományt jelenti. Ez az egyes párhuzamosoknál mért jelentős mértékű eltéréseket eredményezhet. Az eltéréseket azonos térfogattömegre beállított bolygatott talajoszlopok előállításával csökkenthetjük.

3. Különböző mérési technikák. A különböző szerkezetű talajok esetében a vízvezetés mértéke nagyságrendekkel különbözhet egymástól, s emiatt nem lehet egyetlen egységes mérési módszert alkalmazni. Az *állandó víznyomásos* módszert nagy hidraulikus vezetőképességű talajok ( $K > 15$  cm/nap) vezetőképességének laboratóriumi meghatározására használjuk. E módszer főként a homokos, homokos-vályog mechanikai összetételű bolygatatlan szerkezetű talajoknál valamint a bolygatott szerkezetű talajoknál (pl. bolygatott ipari területek, bányameddő, stb.) alkalmazható. A csökkenő víznyomásos módszert a 15 cm/nap-nál kisebb vízvezető képességű talajok mérésénél alkalmazhatjuk. E módszer a kötöttebb szerkezetű bolygatatlan talajoknál, valamint a bolygatott szerkezetű, tömörített talajoknál alkalmazható.

4. A felületi kölcsönhatások közvetett jellemzése. Egy bioremediációt elősegítő javító anyag a talaj felületeivel kölcsönhatásba léphet, melynek következtében a pórusméret eloszlás igen nagymértékben megváltozhat. A taszító erők növekedése esetén a talajkomponensek aggregátumai diszpergálódnak, ami a makropórusok csökkenése miatt víz vezetőképesség csökkenést okoz. A vonzó erők növekedésekor a talajrészecskék aggregálódása várható, ami a makropórusok növekedése miatt vízvezetőképesség növekedést eredményez. Megfelelően megtervezett laboratóriumi kísérletek esetén a hidraulikus vezetőképesség mérés közvetett indikátora lehet a talajoszlopban bekövetkező felületi kölcsönhatások miatt fellépő pórusméret eloszlás változásának.

A hidraulikus vezetőképesség a talajban lefelé irányuló folyadékaramlás jellemzője. Alapvetően laboratóriumi körülmények között mérhető, szabványos módszer. Megfelelő terepi adaptáció után *in situ* mérések végzésére is alkalmazható lehet, aminek a bioremediáció követése során van jelentősége.

### **3.2.2. A talajok kémiai jellemzése**

#### ***A pH-érték meghatározása***

A talaj pH értékét potenciometriás módszerrel határozzuk meg. Szerves szennyezőanyagok biológiai lebontása során a mikroorganizmusok optimális pH tartományának beállítása alapvetően fontos tényező lehet. Nehézfémekkel szennyezett talajok esetében a pH érték mind a nehézfémek mobilizálása, mind a nehézfémek megkötődése szempontjából kulcsfontosságú.

A talaj pH értéke alapvetően fontos talajjellemző, ezért meghatározása ***mindegyik remediációs technológia esetében*** javasolható.

### ***A szervesanyag-tartalom meghatározása***

A talaj szerves anyagát a Tyurin eljárás szerint, krómsavas oxidációval határozzuk meg. A roncsolást követően visszamaradt krómsav mérésével a fogyott oxidálószerrel egyenértékű szerves kötésű szén mennyiségét számítjuk ki [20].

A talajok humusztartalma alapvető talajtulajdonság. Mennyisége a talajok szerves széntartalmát jellemzi és közvetve a talaj nitrogéntartalmáról is felvilágosítást ad. Szerves szennyező anyagok jelenlétében a meghatározott humusztartalom a szennyezőanyag és a talaj eredeti szerves széntartalmának összegét jellemzi.

A talaj szerves széntartalmát ***mindegyik remediációs technológia esetében*** érdemes meghatározni.

### ***A redox potenciál meghatározása***

A talajban végbemenő oxidációs - redukciós folyamatok fontos szerepet játszanak a mállási, talajfejlődési és biológiai folyamatokban. A talaj redox folyamatainak jellemzésére használt legfontosabb vizsgálati módszer a redox potenciál ( $E_h$ ) mérése. A talajoldatban egyidejűleg többféle redox rendszer van. A talajok redox potenciálját döntően a talaj levegőzése és a mikrobiológiai tevékenység intenzitása határozza meg. A redox potenciál értékét a nedvesség és a mechanikai összetétel is befolyásolja. A redox potenciál a talajoldat hidrogénion-koncentrációjától is nagymértékben függ. Ha a talaj levegőzési viszonyait pontosabban kívánjuk vizsgálni, vagy ha a különböző talajok redox viszonyait kívánjuk összehasonlítani, akkor a talajok pH értékét is figyelembe kell venni. A nitrifikáló baktériumok számára legkedvezőbb feltételek  $E_h = 350-500$  mV között vannak. A 200 mV alatti redox potenciál értékek esetén intenzív glejesedés következik be (amit leggyakrabban szürke elszíneződés jelez), amit a redukált fémvegyületek talajoldatban való káros mértékű felhalmozódása kísér [21].

A redox potenciál mérését Ponnampuruma [22] módszere szerint végezzük. A redox potenciált mérhetjük talajpasztában vagy közvetlenül a talajban is, ha a folyadékfázis mennyisége elegendő. A kialakuló elektromospotenciál-különbséget millivoltmérésre beállított pH-mérő készülékkel mérjük. Gondosan megtisztított elektródokkal puffer oldatokban pontos és szabatos redox potenciálok mérhetők. Aerob talajokban vagy talaj szuszpenziókban a potenciálok nem állandók, illetve nem reprodukálhatók, mert a rendszerben a redox egyensúly változik. Anaerob talajokban az elektródok behelyezése után kb. 5 perccel állandósul a mért potenciálkülönbség. A különböző mérési pontokban mért potenciálok a talajban nagyon különbözhetnek egymástól, ami a talaj pasztává váló összekeverésével csökkenthető. A mért  $E_h$  különösen az elárasztott talajok redox állapotának jellemzésére használható.

A redox potenciál mérése elsősorban a szennyezett talajokban levő, oxidálható / redukálható nehézfémek esetében, másodsorban a talaj biológiai állapotát jelző oxigénellátottság esetében szolgáltat értékes információkat. ***Mindegyik remediációs technológia esetében*** érdemes meghatározni.

---

<sup>20</sup> Hargitai L. (1988). A talaj szerves anyagának meghatározása és jellemzése. In: Buzás I. (szerk.) 1988. Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv 2. A talaj fizikai-kémiai és kémiai vizsgálata. INDA 4231 K., Budapest.

<sup>21</sup> Murányi A. (1988). A talajok redox tulajdonságainak vizsgálata. In: Buzás I. (szerk.) 1988. Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv 2. A talaj fizikai-kémiai és kémiai vizsgálata. INDA 4231 K., Budapest.

<sup>22</sup> Ponnampuruma F. N. (1972). The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.* 24. 29-96.

### ***Az AL oldható foszfor- és kálium-tartalom meghatározása***

A talajból ecetsavas ammónium-laktáttal (AL) kivonatot készítünk, s az így nyert kivonat P-tartalmát fotometrikus-, K-tartalmát atomabszorpciós módszerrel határozzuk meg.

A talaj ammónium-laktát oldható foszfor- és kálium-tartalma a talajok tápanyag ellátottságát jellemzi. A talajokban levő és a növények számára szükséges tápanyagok mennyiségét jelzi, a tápanyag szaktanácsadás alapja. A remediációs technológiák között a biológiai kezelések esetén bír jelentőséggel, mert segítségével a talaj tápanyag utánpótlása tervezhető meg.

### **3.3. A szerves szennyezőanyagok jellemzése fizikai-kémiai módszerekkel**

A talaj remediációs kísérletek illetve technológiák követése különböző típusú szennyező anyagok esetén különböző hangsúlyokkal bír. Szerves szennyező anyagok esetén elsősorban a biológiai lebontás folyamatát illetve az azt befolyásoló tényezők változását kísérjük figyelemmel. Szerves szennyező anyagok esetén a kémiai egyensúlyokat illetve az azt befolyásoló tényezők változását követjük nyomon. A szerves szennyező anyagok közül a nehézfém szennyezések kiemelt jelentőségűek.

A nehézfém szennyezések és azok mobilizációjára ható tényezők fizikai - kémiai módszerekkel történő jellemzése keretében áttekintjük a nehézfém-tartalom meghatározására szolgáló kémiai módszereket, összehasonlítjuk a különböző kémiai módszerekkel kapott eredményeket és elemezzük a környezeti tényezők hatását az egyes nehézfémek mobilizálódására. A környezeti tényezők közül a nehézfémek mobilizációját leginkább a sav - bázis viszonyok és az oxidációs - redukciós viszonyok befolyásolják. Az oxidációs - redukciós viszonyok tanulmányozása a vízi ökoszisztémákban a legcélszerűbb, ezért vizsgálandó mintaanyagok folyami üledékeket választottunk.

#### **3.3.1. A különböző kémiai módszerek áttekintése**

A talajok és üledékek nehézfém-tartalmának meghatározására különböző kémiai módszerek használhatók. Ezek közül olyanokat választottunk ki, amelyeket a környezeti kockázatok becslésénél valamilyen szempontból fontosak.

A hidrogén fluoridos feltárást többek között Nagy Britanniában használják a talajokban és üledékekben lévő nehézfémek összes mennyiségének jellemzésére. E módszer referencia módszerként használható, mivel ez az egyetlen olyan módszer, amelyik teljes mértékben feltárja a talajokat, illetve üledékeket. A hidrogén-fluorid ugyanis képes elrontani az ásványok, agyagásványok rácsszerkezetét is, s ezáltal a rácsszerkezetben lévő kationok és anionok is mérhetőkké válnak.

Két európai standard (BCR) módszert is használtunk a szennyezett minták jellemzésére:

- a királyvizes feltárást ["Aqua Regia Digestion";23] és
- a többlépcsős extrakciót ["Sequential Extraction";24].

---

<sup>23</sup> Maier, E.A., Griepink, B., Muntau, H., Vercoutere, K. (1994). Certification of the total contents (mass fractions) of Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni and Zn and the Aqua Regia soluble contents (mass fractions) of Cd, Cr, Pb, Mn, Ni and Zn in a sewage sludge amended soil CRM 143R. BCR Information. Reference Materials. Report EUR 15284 EN. CEC Community Bureau of Reference, Brussels.

E két módszer az Európai Unió - a Community Bureau of Reference, Commission of the European Communities - hivatalos módszere.

A királyvizes feltárást az összes Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni és Zn tartalom meghatározására dolgozták ki szennyvíziszappal kezelt talajokra. A királyvízben oldható tartalmat a megbízhatóan becsült összes mennyiségnek és a növények által maximálisan felvehető nyomelem tartalomnak tekintik.

A többlépcsős extrakciót hat nehézfém (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) meghatározására dolgozták ki. A többlépcsős extrakció során három frakció különböztethető meg: a savoldható frakció, a redukálható (redukálódó) frakció és az oxidálható (oxidálódó) frakció. Az egyes lépések során kapott különböző frakciókat elsősorban az alkalmazott vegyszer reakciója szerint értelmezzük. Tágabb értelemben azonban a különböző környezeti körülmények (savas, redukáló, oxidáló körülmények) között mobilizálható nehézfém frakciókként is felfoghatjuk a három frakciót. A környezeti kockázatok becsülésénél a nehezen mobilizálható, igen kötött nehézfém-tartalom is nagy jelentőségű, ezért az eredeti (BCR) többlépcsős extrakció MLURI szerint továbbfejlesztett változatát alkalmaztuk: meghatároztuk a maradék - a negyedik - frakció nehézfém-tartalmát is hidrogén-fluoridos feltárással.

A nehézfém szennyezettséget Magyarországon alkalmazott módszerekkel is jellemeztük. Magyarországon a salétromsavas feltárási módszert használjuk a talajok összes nehézfém-tartalmának meghatározására. A Lakanen - Erviö módszerrel a könnyen mobilizálható - konvencionálisan a "növény által felvehető" frakciónak tekintett - nehézfém-tartalmat szoktuk jellemezni. Mindkét módszer használható az üledékek jellemzésére is.

### **3.3.2. A mért nehézfém-tartalmak összehasonlítása**

A különböző módszerekkel meghatározott nehézfém-tartalmak összehasonlítása fontos információkat nyújt a szennyező anyag hozzáférhetőségéről, extrahálhatóságáról. Fontos azonban megjegyezni, hogy lényeges különbségek vannak az egyes módszereknél alkalmazott előkezelések között. A hidrogén-fluoridos feltárási és a királyvizes feltárási során a szerves anyagokat elroncsoljuk 450 C° -on történő elhamvasztással. A hőkezelés nemcsak a szerves komponenseket roncsolhatja el, de bizonyos mértékben a szilárd fázist is módosíthatja. Eredeti, előkezelés nélküli mintákat használ a többlépcsős extrakció és a két Magyarországon használt módszer.

#### ***Kadmium***

A hidrogén-fluoridos feltárási és a királyvizes feltárási eredményei jól egyeztek egymással. A legszennyezettebb minta esetén az eltérés mindössze 2% volt. A salétromsavas feltárási eredményei valamivel nagyobbak, a Lakanen - Erviö módszer eredményei jóval kisebbek voltak, mint a hidrogén-fluoridos feltárási eredményei. A legszennyezettebb minta esetében meglepő volt, hogy a Lakanen - Erviö módszer eredményei jól egyeztek a hidrogén-fluoridos feltárási és a királyvizes feltárási eredményeivel. Ez arra utal, hogy a teljes kadmium-tartalom könnyen mobilizálható, a növények által felvehető formában van, tehát a kadmium-szennyezés környezeti kockázata igen nagy.

---

<sup>24</sup> Ure, A., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B. (1993). Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. BCR Information. Chemical Analysis. Report EUR 14763 EN. CEC Community Bureau of Reference, Brussels.

## ***Réz***

A hidrogén fluoridos feltárás és a királyvizes feltárás eredményei elég jól egyeztek egymással. A legszennyezettebb minta esetén az eltérés mindössze 1% volt. A salétromsavas feltárás eredményei valamivel nagyobbak voltak, mint a hidrogén fluoridos feltárás eredményei. A Lakanen - Erviö módszer eredményei jóval kisebbek voltak a többi módszer által mért eredményénél, ami arra utal, hogy a réz kevésbé mobilizálható formában volt jelen.

## ***Króm***

A többi módszerhez képest kiemelkedően nagy króm koncentrációkat mért a hidrogén fluoridos feltárás. A hidrogén fluoridos feltárás során mért krómtartalomhoz képest a királyvizes feltárás 66%-át, a salétromsavas feltárás 55%-át, a Lakanen - Erviö módszer 1%-át mérte a krómtartalomnak. A jelentős eltérések oka, hogy a hidrogén fluoridos feltárás során teljesen elroncsoltuk az ásványi anyagok szerkezetét. Az eredmények alapján levonható az a következtetés, hogy az üledékekben jelenlevő króm ásványi kötött formában volt jelen. Sem a királyvizes feltárás, sem a salétromsavas feltárás nem volt hatékony az összes krómtartalom meghatározására. A Lakanen - Erviö módszer által mobilizálható krómtartalom maximum 1 mg/kg volt.

## ***Nikkel***

A nikkel meghatározása esetén a hidrogén fluoridos feltárás és a salétromsavas feltárás eredményei nagyon jól korrelálnak egymással. A 14 minta eredményeinek átlagát tekintve a hidrogén fluoridos feltáráshoz képest a királyvizes feltárás 119%-ot, a salétromsavas feltárás 104%-ot és a Lakanen - Erviö módszer 9%-ot mért. A nikkel tehát a Lakanen - Erviö módszer alapján könnyebben mobilizálható nehézfém, mint a króm.

## ***Ólom***

Három módszer esetén a mért ólomtartalmak igen jól egyeznek egymással. A 14 minta eredményeinek átlagát tekintve a hidrogén fluoridos feltáráshoz képest a királyvizes feltárás 98%-ot, a salétromsavas feltárás 88%-ot és a Lakanen - Erviö módszer 48%-ot mér. A Lakanen - Erviö módszer szerint mért, a növény által felvehetőnek tekintett ólom koncentráció értékek azt jelzik, hogy az ólomtartalom sokkal könnyebben mobilizálható, mint a nikkel és a króm. Ez az ólom szennyezés környezeti veszélyességét támasztja alá.

## ***Cink***

A 14 minta eredményeinek átlagát tekintve a hidrogén fluoridos feltáráshoz képest a királyvizes feltárás 95%-ot, a salétromsavas feltárás 99%-ot és a Lakanen - Erviö módszer 19%-ot mér. A Lakanen - Erviö módszer alapján a növény által felvehetőnek tekintett cink koncentrációk azt jelzik, hogy a cink viszonylag könnyen mobilizálható.

A különböző kémiai módszerekkel mért nehézfém-tartalmak összehasonlítása alapján levonhattuk a következő következtetéseket:

- a hidrogén fluoridos feltárás - mivel a rácsszerkezetet teljesen elroncsolja - jó referencia módszernek tekinthető,
- a hidrogén fluoridos feltárás és a királyvizes feltárás megbízható módszerek, melyeket érdemes bevezetni Magyarországon is,

➤ a Lakanen - Erviö módszer jól használható a könnyen mobilizálható nehézfém tartalom jellemzésére.

### 3.3.3. A környezeti tényezők hatása a nehézfémek mobilizálására

A környezeti tényezők hatását az egyes nehézfémek mobilizálására a többlépcsős extrakció segítségével jellemezhetjük. Az eredeti módszerben meghatározott három frakció a különböző környezeti körülmények (savas-, redukáló-, oxidáló körülmények) között mobilizálható nehézfém frakciókként foghatók fel. A környezeti körülmények kedvezővé válása esetén e frakciók hozzáférhetőkké válnak. Az így mobilizálódott nehézfém tartalom a növények által felvehető állapotba kerülhet és toxicitást is okozhat. A többlépcsős extrakció eredeti és továbbfejlesztett változata közötti különbség - azaz a maradék frakció - az egyes nehézfémek akkumulációra való hajlamát is jellemzi. Az eredeti módszer a nehézfém szennyezés rövidtávú hatásairól, míg a továbbfejlesztett módszer a nehézfém szennyezés hosszú távú hatásairól tájékoztat.

Az egyes frakciókban mért nehézfém tartalomnak nemcsak az abszolút értéke, hanem egymáshoz viszonyított aránya is értékes információt szolgáltat. A relatív nehézfém tartalom kiszámítható, ha a négy frakcióban mért nehézfém tartalom összegéhez viszonyítjuk az egyes frakciókban mért nehézfém tartalmat. A relatív nehézfém tartalom segítségével összehasonlíthatóvá válik a különböző frakcióban mért nehézfémek aránya, egy adott nehézfém esetében. A relatív nehézfém tartalom hasznos információkat nyújt a különböző nehézfémek viselkedésére vonatkozóan. Következtetni lehet például arra, hogy vajon az adott nehézfém kémiaiilag igen erősen kötött-e, vagy savas körülmények között könnyen oldhatóvá válik, vagy redukálható illetve oxidálható formában van-e jelen.

A környezeti tényezők hatását elemezve az egyes nehézfémek mobilizálására a következőket állapítottuk meg:

➤ A kadmium sav hatására könnyen mobilizálódhat. A redox viszonyok változása következtében – különösen oxidatív körülmények közé kerülve – jelentős mennyiségű kadmium szabadulhat fel az üledékekből. Üledékek talajokra való kihelyezésekor e folyamat felléptével feltétlenül számolni kell. A kadmium kis mértékben immobilizálódik az üledékekben.

➤ A króm az üledékekben csaknem teljes mértékben immobilizálódik. Sav hatására a króm gyakorlatilag nem mobilizálható. Oxidatív körülmények között a króm mobilizálódhat, s emiatt a környezeti kockázatok megnövekednek.

➤ A réz igen jelentős mértékben képes az üledékekben megkötődni, immobilizálódni. Jelentős mennyiségű a redukált állapotban levő réztartalom az üledékekben, ami oxidatív körülmények között fel tud szabadulni. A réz sav hatására is mobilizálódhat.

➤ A nikkelt leginkább a maradék frakcióban található meg, nehezen tud mobilizálódni. A savoldható, a redukálható illetve az oxidálható frakció nagysága a nikkelt esetében közel azonos.

➤ Az ólom igen érzékeny a redox körülményekre. Az üledékek ólom tartalmának mintegy fele oxidatív körülmények között felszabadulhat. Jelentős mennyiségű ólom mobilizálódhat savas, illetve redukáló körülmények hatására. Az ólom kevésbé immobilizálódik az üledékekben.

➤ A cink igen könnyen mobilizálódik sav hatására. A cink mobilizációjára a redox körülmények megváltozása is nagymértékben hathat. A cink immobilizálódni is képes az üledékekben, mennyisége a maradék frakcióban is jelentős lehet.

A többlépcsős extrakció eredményeinek értékelését összefoglalva megállapítható, hogy az eredmények lehetőséget biztosítanak a nehézfémek várható mobilizációjának jellemzésére megváltozó környezeti körülmények esetén.

### 3.4. A szerves szennyezőanyagok jellemzése fizikai-kémiai módszerekkel

A szennyezett területen található szennyezőanyagok minőségi és mennyiségi jellemzése fizikai-kémiai módszerekkel történik.

#### 3.4.1. Extrakt-tartalom meghatározása

A gázkromatográfiás mérésekhez a talajminták kivonatait oldószeres extrakcióval készítjük el. Az extraktumok aliquot részének bepárlásával gravimetriásan mérjük az extrakt-tartalmat. A 21470-94:2001 számú magyar szabvány extrahálószerként hexánt, segédoldószerként acetont ajánl. Nekünk bevált a hexán:aceton 2:1 arányú elegye. Más laboratóriumok klórozott oldószereket alkalmaznak, pl. diklórmétánt. Az 1. táblázatban egy pakurás talajminta extrakt-tartalmát adjuk meg a kétféle extrahálószer alkalmazásával. Az utóbbi oldószerrel a szabványban javasolt oldószer-elegyhez képest 72 % extrakt-tartalmat mértünk.

1. táblázat Különböző oldószerekkel mért extrakt-tartalom értékek

Extrahálószer	Extrakt-tartalom
	mg/g
hexán:aceton 2:1 arányú elegye	12880 ± 480
diklórmétán	9290 ± 570

Az extrakt-tartalom akkor reális érték, ha a talaj szennyezőanyagai nem párolognak szobahőmérsékleten, ahol az extrahálószerrel eltávolítjuk. Friss talajszennyeződés esetén, amely tartalmaz illékony komponenseket is, emiatt kisebb értéket kaphatunk. Fontos még, hogy az extraktum ne tartalmazzon lebegő anyagokat, mert ezek súlyát is belemérjük, és a reálisnál nagyobb extraktum-tartalmat nyerünk. Ezért célszerű egy napig hűtőszekrényben ülepíteni az extraktumot, mielőtt a bepárlást elvégezzük.

Az extrakt-tartalom mérése gyors, egyszerű módszer, bármilyen szerves anyaggal szennyezett terület felmérésére, a remediáció követésére, utómonitoringra alkalmazható. Hátránya, hogy nem szelektív, többféle szerves szennyezőanyag esetén nem ad információt az egyes szennyezőanyagok koncentrációjára. Előnye, hogy a magas forráspontú, gázkromatográfiásan már nem mérhető komponenseket is méri.

#### 3.4.2. Gázkromatográfálható szénhidrogén-tartalom meghatározása

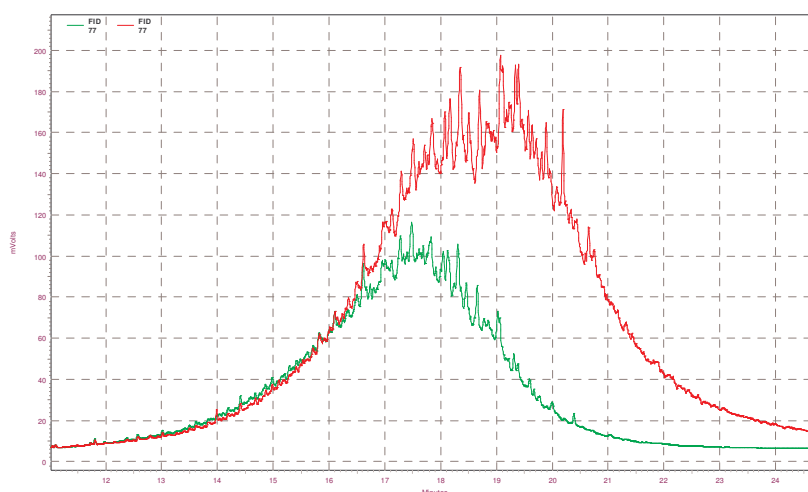
A módszer alkalmas petróleum szénhidrogének (elsősorban alifás szénhidrogének, alkánok, alkének), aromás (monoaromás szénhidrogének, BTEX, naftének) és poliaromás szénhidrogének (PAH vegyületek) valamint halogénezett alifás és aromás szénhidrogének (klórbenzolok, PCB) meghatározására. A klórozott szénhidrogének mérésére célszerű elektron befogásos detektort használni, míg a PAH vegyületek pontosan csak tömegspektrometriás detektorral mérhetők.

A már idézett 21470-94:2001 számú magyar szabvány felhívja a figyelmet arra, hogy a módszer csak az extrahálható, nem illékony (C9 felett), gázkromatográfiásan vizsgálható szénhidrogén-tartalmat adja meg, amit az irodalomban tévesen neveznek összes petróleum

szénhidrogén (TPH)-tartalomnak. A módszer nem alkalmas tehát az olyan ásványolaj-ipari termékekből származó talajszennyező-anyagok meghatározására, amelyek jelentős mennyiségben tartalmaznak C10-nél kisebb (pl. különféle benzinek) vagy C36-nál nagyobb szénatomszámú komponenseket (pl. nyersolaj, párlási maradékok, zsírok). Az utóbbi típusú anyagok gyakran előfordulnak a talajok szennyezőanyagai között, pl. régi szennyeződés esetén és pakurával szennyezett talajoknál.

A szabványban javasolt kromatográfias módszer 40/50 °C-tól 280/300 °C-ig terjedő hőfokprogramot ír elő, az injektor javasolt hőmérséklete 280 °C. A heptadekán (C17) forráspontja már magasabb ennél. Emiatt a C17-nél nagyobb szénhidrogének teljes elpárolgása nem várható. Ennek ellenére a kromatogramokon C40-ig megjelennek a komponensek, de a kromatogramról leolvasható koncentrációjuk kisebb a mintában lévő koncentrációnál. Az injektor hőmérsékletét 340 °C-ra emelve és a hőfokprogramot 315 °C-ig folytatva jelentősen többet mérünk a nagyobb molsúlyú komponensekből. Ennél magasabb hőmérsékleteket az általánosan használt készülékek nem tesznek lehetővé.

Az 1. ábra egy használt motorolajjal szennyezett talaj (extrakt-tartalma: 20 000 mg/kg) kromatogramját mutatja a kétféle hőmérsékletprogrammal. A magasabb hőfok alkalmazása lehetővé teszi, hogy a nagyobb méretű szennyezőanyagok koncentrációjának változását is megfigyeljük pl. egy bioremediációs technológia során.



1. ábra Motorolajjal szennyezett talajminta kromatogramja kétféle hőmérsékletprogrammal

	Injektor hőfoka ( °C )	A hőfok program végső hőmérséklete ( °C )
1 (zöld)	280	300
2 (piros)	340	315

Példaként néhány motorolajjal szennyezett talajminta kétféle módszerrel mért EPH-tartalmát soroltuk fel az 1. táblázatban.

2. táblázat Szabadföldi kísérletekből származó talajminták extrahálható szénhidrogén-tartalma

	Extrakt-tartalom (mg/kg)	EPH (mg/kg)	
		Szabvány szerint	Emelt hőfokon
0/a duv	53 000	23 000	44 000
08.30 duv I.	24 000	10 200	18 500
<b>09.15 duv I</b>	33 000	14 300	24 000



A kromatogramokat kalibráció segítségével értékeljük ki. A kalibrációhoz a komponenseknek ugyanazt a keverékét kellene használni, mint ami a talajban jelen van. Ez természetesen lehetetlen, hiszen ha rendelkezésre is állna az az anyag, amivel a szennyezés történt, az a talajban már bizonyos mértékben átalakult. Minél régebbi a szennyeződés, annál kevésbé valószínű, hogy találunk a talajban lévő komponens-összetételű elegyet a kalibrációhoz. A szabvány normál szénlácú alkánhomológok keverékét (C9-től C36-ig) javasolja kalibrációs standardként. Az analitikus viszont törekszik a szennyezőanyaghoz legjobban hasonlító szénhidrogén-keveréket, pl. transzformátorolaj szennyeződés esetén transzformátorolajat, motorolaj szennyeződés esetén motorolajat használni, és így az adott talaj szennyezettségére jellemzőbb adatot nyerni. Példaként a XVIII. kerületi pakura-tavak területéről származó talajminták mérési eredményeit adjuk meg kétféle kalibrációval (2. táblázat). Egyik esetben dízel olajjal végeztük a kalibrációt, ami főleg C10-C25 alkánokból áll, a másik esetben a területen begyűjtött, a talajból kifolyó pakurával kalibráltunk, melynek kromatogramja ugyanazt a szénatomszám-tartományt fogja át, mint a talaj szennyezőanyagainak kromatogramja. A nagy különbség oka, hogy a pakurának csak kis része párolog el a szabványban leírt kromatográfiai körülmények között. A dízel olajjal végzett kalibráció esetén csak az elpárolgó szénhidrogén-frakció mennyiségét adjuk meg (ezért is hibás ezt TPH-nak, összes petróleum-szénhidrogén-tartalomnak nevezni), míg a pakurával végzett kalibráció esetén beszámítjuk a nem illékony hányadot is (feltételezve, hogy a talajextraktumban ez a hányad megegyezik a kalibrációhoz használt pakuráéval).

3. táblázat Szénhidrogénnel szennyezett talajok extrahálható szénhidrogén-tartalma gázkromatográfián mérve különböző kalibráló standard alkalmazásával

A mintavétel mélysége (m)	Extrakt-tartalom mg/kg	EPH (dízel olaj) mg/kg	Pakura mg/kg
0,5	31 100	3500	21040
1,0	32 100	4700	27900
1,5	24 000	4250	25176

A módszerek bizonytalansága miatt célszerű csak az azonos körülmények között (hőfokprogram, kalibráció) készült kromatogramokat összehasonlítani. Noha a szennyezőanyag koncentrációjának abszolút értéke kérdéses, a változásokat egy technológia során (feltáródás miatti koncentrációnövekedés, biodegradáció miatti koncentrációcsökkenés) tudjuk követni.

### 3.4.3. Poliaromás szénhidrogének (PAH vegyületek) mérése

A PAH vegyületek meghatározására talajextraktumból három féle módszert alkalmaztunk: gázkromatográfiát tömegspektrometriás detektorral, HPLC módszert és kapilláris elektroforézist. Irodalmi adatok utalnak ez utóbbi módszer használhatóságára is, mi azonban a készülékünk hiányosságai miatt (pl. nincs lehetőség fluoreszcens detektálásra) sem megfelelő elválasztást, sem megfelelő érzékenységet nem tudtunk elérni. A másik két módszer egyaránt jól használhatónak bizonyult. A GC-MS méréshez oszlopkromatográfiával célszerű elválasztani a PAH vegyületeket az egyéb szerves szennyezőanyagoktól, HPLC esetén az UV detektálás miatt az egyéb szénhidrogének nem zavarják.

#### 3.4.4. Illékony halogénezett szénhidrogének (klórbenzolok) meghatározása

A gázkromatográfia tömegspektrometriás detektorral biztosan jól alkalmazható, kellő pontosságú és érzékenységgel. Olyan minták esetében, melyek nagy mennyiségű klórbenzolt tartalmaznak (pl. Garéról származó talajok) a lángionizációs detektor alkalmazása is jó eredményt ad.

#### 3.4.5. Poliklórozott bifenilek meghatározása

Ebben az esetben is a gázkromatográfia tömegspektrometriás detektorral a legbiztosabb módszer, amikor egyenként azonosítani lehet a PCB komponenseket az oszlopkromatográfiával dúsított talajextraktumból. Jó eredményeket értünk el a halogén-szelektív elektron-befogásos detektor alkalmazásával is.

#### 3.4.6. Ciklodextrin meghatározása talajokban

Kidolgoztunk módszert ciklodextrinek mennyiségi meghatározására talajokban. A ciklodextrint, első sorban a random metilezett  $\beta$ -ciklodextrint (RAMEB) biológiai hozzáférhetőséget növelő adalékként adjuk a szennyezett talajhoz a bioremediáció felgyorsítására. A ciklodextrinek valamennyire adszorbeálódnak a talajokon, különösen az agyagtalajokon. Interkalációs komplexek képződését leírták az irodalomban, tehát a ciklodextrinek képesek beépülni az agyagásványok rácssíkjai közé. Emiatt nem könnyű a talajból kioldani, kiextrahálni a ciklodextrint. A híg sósavas extrakció adta a legjobb eredményt (homokos és humuszos talajon közel 100 %-os kioldás, míg agyagtalajon kisebb, mint 50%).

Kétféle HPLC módszert fejlesztettünk ki: az egyik egy ujjlenyomat kromatogramot készít és ezzel az izomer-eloszlás változását lehet követni, a másik ún. „egy csúcs” módszer a mennyiségi értékelésre alkalmas [25].

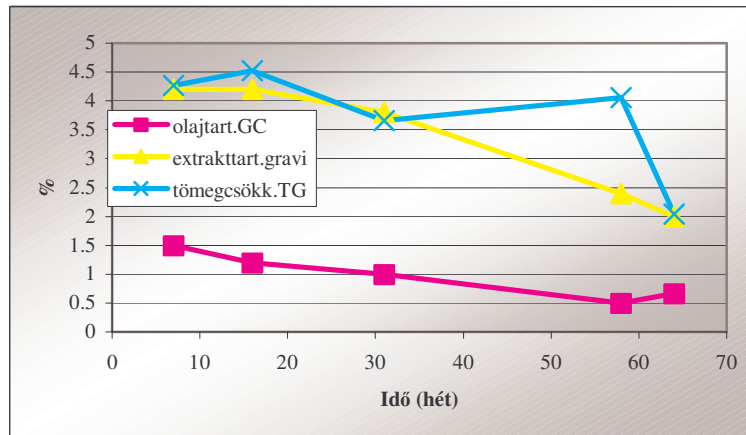
#### 3.4.7. Szennyezett talajok termoanalitikai vizsgálata

A termoanalitikai vizsgálat viszonylag drága módszer. Alkalmazni lehetne a szerves szennyezőanyagok mennyiségének meghatározására és annak a hőfok-tartománynak a kimérésére, amelyben ezek a szennyezőanyagok távoznak a talajmintából a termoanalitikai mérés során, ez azonban ritkán jelent olyan értékes információt, amiért érdemes lenne ezt a módszert alkalmazni. Előnye, hogy nincs mintaelőkészítés (nem kell számolni az extrakció hatásfokával), nincs hőmérsékleti korlát, mint a gázkromatográfia esetén, hátránya, hogy nem ad információt a szennyezőanyagok típusáról, eloszlásáról.

Példaként egy ex situ bioremediációs kísérletből származó, használt motorolajjal szennyezett talaj különböző időpontokban mért termoanalitikai vizsgálatát végeztük el. A bioremediáció során a biológiai hozzáférhetőség javítására random metilezett  $\beta$ -ciklodextrint adtunk a talajhoz (ciklodextrinnel kezelt talaj). A különböző időpontokban vett kontroll (ciklodextrinnel nem kezelt) talaj termogravimetriával 170-630 °C tartományban mért tömegvesztését mutatja a 2. ábra az oldószeres extraktumból mért extrakt-tartalomhoz és a szabvány szerint mért EPH-tartalomhoz képest.

---

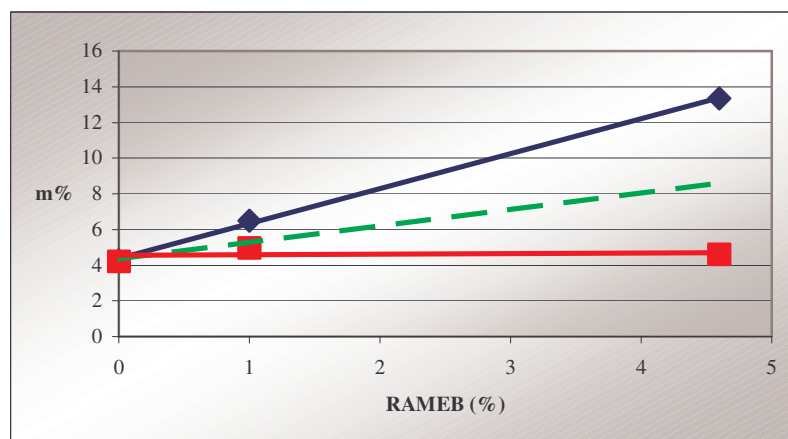
<sup>25</sup> Fenyvesi E., Csabai K., Molnár M., Gruiz K., Murányi A. and Szejtli J.: (2002) Quantitative and Qualitative Analysis of RAMEB in Soil *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **44**, 413-416



2. ábra A gázkromatográfiával mért olajtartalom, a hexán-acetonos extrakció után gravimetriásan mért extrakt-tartalom és a termogravimetriával mért, a nem szennyezett talaj tömegcsökkenésével redukált tömegcsökkenés 170-630 °C között a bioremediációs kezelés idejének függvényében ciklodextrinnel nem kezelt talajokban

Látszik, hogy a RAMEB-bel nem kezelt talajok esetén a TG-vel mért tömegcsökkenés az extraktum-tartalomhoz hasonló értéket ad. Azt, hogy a gázkromatográfiásan mért olajtartalom alacsonyabb, a gázkromatográfia fent említett korlátaival (kalibráció, hőfok-tartomány) magyarázzuk.

A ciklodextrinnel kezelt talajok esetén azt tapasztaltuk, hogy a tömegcsökkenés nagyobb, mint az azonos időpontban vett kontroll talajmintákban. A különbség meghaladja a hozzáadott ciklodextrin mennyiségét. Ez igazolja azt a feltevésünket, hogy a ciklodextrin mobilizálja a talaj egyes, egyébként nem mobilis alkotórészeit (ezek lehetnek pl. humifikálódott szennyezőanyagok).



3. ábra A termogravimetriával mért, a nem szennyezett talaj tömegcsökkenésével redukált tömegcsökkenés a RAMEB koncentráció függvényében 7 hét bioremediációs kezelés után (kék), a hexán-acetonos extrakció után gravimetriásan mért extrakt-tartalom (piros), az extrakt-tartalom és RAMEB-tartalom összege alapján várt tömegcsökkenés (zöld)

A termoanalitikai módszerek hasznosak lehetnek egy új remediációs technológia kifejlesztésekor.

## **4. Az egyes biológiai tesztek alkalmazási területei**

A módszereket korábbi jelentéseinkben részletesen, receptszerűen leírtuk. Itt átfogó értékelésükre vállalkozunk.

### **4.1. A talajban élő közösség biológiai vizsgálata**

#### **4.1.1. A talajmikroflóra vizsgálata**

##### ***Aerob heterotróf telepképző baktériumok és gombák száma***

Szennyezett területek állapotfelmérése: abszolút értéke a talaj általános állapotáról ad felvilágosítást. Szennyezett területek monitoringja során a szennyezőanyaghoz való adaptációt illetve a szennyezőanyag hatását mutatja.

Remediációs technológia követésekor a technológiai paraméterek és a biológiai folyamat ellenőrzését egyaránt szolgálhatják.

Baktériumok és gombák megkülönböztethetőek megfelelő, baktériumok vagy gombák szaporítására szelektivitást biztosító táptalajok használatával.

##### ***Mikroorganizmusok diverzitása***

Állapotfelmérés: a talajban élő mikroorganizmusok eloszlásának vizsgálata pl. faj szerint (fajeloszlás), biokémiai potenciál szerint (cukorhasznosítás ujjlenyomata), fiziológiai tulajdonságok szerint (fakultatív anerobok, nitrátlégést végzők, stb.) a közösségen belüli jellegzetességeket mutatja.

Monitoring: szennyezett területek talajának mikroflórája első lépésben közösség szintű változásokkal reagál a szennyezőanyag jelenlétére. Ennek a változásnak a kimutatása történhet a szennyezetlen talajhoz képest, vagy a szennyezést követően vagy a remediáció során.

##### ***Toxikus fémeket tűrő sejtek koncentrációja***

Szennyezettség indikálása: toxikus fémekkel szennyezett talajokban megnő a toxikus fémeket tűrő mikroorganizmusok, baktériumok, gombák és egysejtű állatok száma. A hosszú idő óta fémekkel erősen szennyezett talajban teljesen átlagos sejtszámok mérhetőek.

A fémtűrő sejtek mennyiségének növekedése a szennyezettség és az adaptálódás jelzője.

Állapot- és kockázatfelmérés: a környezeti kockázat megítélésében döntő lehet, hogy a tűrőképesség megjelenése a tűrőképességért felelős már meglévő gének bekapcsolását jelenti-e, vagy ezen gének elterjedését a közösségben. Ha a tűrőképesség akkumulációval jár együtt, akkor ezek a tűrőképes fajok nagy szerepet játszanak a fémek körforgalmában, immobilizálásában is.

##### ***Szénhidrogént vagy egyéb szennyezőanyagot bontó sejtek koncentrációja***

Szennyezett terület felmérése során a konkrét, ismert szennyezőanyag bontását végző mikroorganizmusok indikálják a szennyezőanyag jelenlétét.

A szennyezett terület részletes állapot- és kockázatfelmérésében fontos információ a talajközösség szennyezőanyaghoz való hozzászokása és a biodegradációs folyamatok létezése, melyek a kockázat csökkenését biztosíthatják, így a remediáció alapját képezhetik.

A természetes folyamatok követése és a bioremediáció során is alapvető a biodegradációt végző sejtek mennyisége, mely arányos a biotechnológia lefolyásáért felelős katalizátor állapotával.

### ***Biodegradációs tesztek és mikrokozmoszok***

Szennyezett területek állapotfelmérésekor döntő lehet a biodegradáció meglétének bizonyítása, de ugyanilyen fontos lehet a kémiai módszerekkel azonosított szennyezőanyag biodegradálhatóságának vizsgálata.

Tehát a biodegradációs tesztek kétféleképpen alkalmazhatjuk: vizsgálhatjuk a szennyezőanyag biodegradálhatóságát és a talaj közösségének biodegradáló képességét. A két eltérő célnak azonos metodikákkal tehetünk eleget.

A szennyezőanyag kockázatát nagymértékben csökkentheti, ha a szennyezőanyag biodegradálható és ha a talaj mikrofórája képes a biodegradációra.

A biodegradáció vizsgálata történhet a szennyezőanyag, mint szubsztrát felhasználásának és elfogyásának vizsgálata útján mikrokozmosz tesztekben vagy a bontó mikroflóra bármilyen biokémiai vagy fiziológiai funkciójának, pl. légzésének vizsgálatán keresztül.

### ***Talajlégzés zárt palack tesztben***

A talaj állapotának, légzési aktivitásának felméréséhez a szennyvizek szabványosított BOI-értékének méréséhez hasonló eljárást alkalmazhatunk. Ilyenkor a jó minőségű, életképes talaj légzési görbéjéhez hasonlítjuk a szennyezett talajét.

Ugyanez a rendszer dinamikus vizsgálatokra is alkalmas: szennyezőanyag biodegradálhatóságának, a talaj adaptálódóképességének, toxikus hatásokra való reakciójának vizsgálatára.

### ***Talajlégzés mikrokozmoszban***

A valóságot jól tükröző rendszerben mérjük a talaj légzését a felhasznált  $O_2$  és a termelt  $CO_2$  értékeit mérjük.

A talaj részletes állapotfelméréséhez és monitoringjához fontos információt adhat a talaj légzésének, aktivitásának szintje illetve annak változása az időben.

Dinamikus vizsgálatokban mérhetjük a talaj szennyezettségre, különféle szennyezőanyagok megjelenésére adott, légzéssel jellemezhető válaszát, a válasz nagyságát és megjelenésének gyorsaságát. Ezzel követhetjük a természetes szennyezőanyagbomlást és a biodegradáción alapuló remediációs technológiákat.

A technológia tervezéséhez szükséges technológiai paraméterek kimérhetőek a légzési mikrokozmoszban. A környezeti paraméterek, tápanyagok és egyéb adalékok hatásán kívül kimérhető a levegőztetés hatása is (vö. zárt palack teszt).

### ***Nitrifikáció és denitrifikáció tesztelése***

A talajlégzéshez hasonlóan fontos aktivitás a talajban a nitrifikáció, és még egy sor nitrogén-anyagcsere-folyamat (denitrifikáció, légköri nitrogénkötés, ammonifikáció).

Állapotfelmérés során a nitrifikáció mértéke arányos a talaj mérgezettségével, jól mutatja az adaptáció meglétét is.

A denitrifikáció az anaerob talajzónák jellemzését szolgálja. A telített talajban folyó biodegradációt mutatja az intenzív denitrifikáció, melynek eredményeképpen lecsökken a nitrát-szint. Természetes szennyezőanyag-csökkenés monitorozásában és a bioremediáció követésében fontos információt szolgáltat.

### ***Konkrét fajok azonosítása***

Szennyezett terület állapotfelmérésében és monitoringjában sokrétű szerepet játszik az egyes mikroorganizmus fajok azonosítása.

Ezek lehetnek indikátorfajok, a konkrét kockázatért vagy biokémiai folyamatért felelős fajok. Indikátorként a szennyezőanyagot tűrő vagy bontó mikroorganizmust használhatunk.

Konkrét kockázatokért felelősek a patogén *mikroorganizmusok* (*Salmonella*, *Pseudomonas aeruginosa*, stb.).

Hasznosak vagy hasznosíthatóak a természetes szennyezőanyag-csökkenésben vagy a bioremediációban működő "cell factory" egyes tagjai, pl. a szénhidrogénbontó, cellulózbontó, kometabolikus, stb. baktériumok vagy gombák.

Az egyes mikroorganizmusok izolálása és azonosítása történhet genetikai (DNS-technikákkal), biokémiai (specifikus biokémiai reakciók) vagy fiziológiai alapon (szelektív vagy elektív táptalajok, szaporítási körülmények, stb. segítségével).

### ***Kioldási mikrokozmosz***

A mikrokozmoszok közül a kioldási mikrokozmoszt emeljük ki, hiszen azt a talaj által veszélyeztetett talajvíz kockázatának megítélésében fontos szerepet játszik. A talajból esővízzel mobilizálódó szennyezőanyagok transzportjáról (vagy éppen visszatartásáról) van itt szó. Minden szennyezőanyagnál nagy jelentőségű, de legfőképpen a vízdoldhatóknál és azoknál, ahol a kioldás jelentős mikrobiológiai folyamatokkal társul, pl. szulfid-tartalmú kőzeteket tartalmazó talajból való kioldás, ahol a szulfidból kénsavat képző kemolitotróf baktériumok működése eredményeképpen folyamatos savanyodás és intenzív kilúgzás jellemzi a talajt.

## **4.2. Növényzet vizsgálata**

### ***Növényzet megléte és a fajok diverzitása***

Szennyezett természetes területek azonosítására és a szennyezettség lehatárolására jól használható, a vizuálisan is felmérhető növényzet megléte és állapota. A növényzet pusztulása, sárgulása a már bekövetkezett károk alapján mutatja a szennyezettséget.

A növényzet fajeloszlása bonyolultabb, statisztikailag is helytálló vizsgálatokon alapul, mind állapotfelmérésre, mind monitoringra használható.

### ***Tűrőképes fajok megjelenése***

A szennyezettség indikálására és a terület kockázatának megítélésére valamint monitoringra alkalmas a tűrőképes növényi fajok megjelenésének vizsgálata. Vizuálisan felmérhető, statisztikailag értékelhető. Fémtűrő, alacsony pH-t tűrő ismert fajok felmérése a szennyezettség kiterjedésének megállapítására, behatárolásra is alkalmas.

### ***Növényi bioakkumuláció***

Szennyezett területek állapotfelmérésében és kockázatának megítélésében alapvető fontosságú a növényzet szennyezettsége, a növények bioakkumulációs hajlama, hiszen, a növény, mint a tápláléklánc legalsó tagja a rá épülő trófikus szintekért is felelős.

Természetes és művelt területek növényzete egyaránt vizsgálható és vizsgálandó, mind állapotfelmérés, mind monitoring során.

Fitoremediáció (akár fitoextrakció, akár fitostabilizáció) során a technológia-monitoring része a növények fémtartalmának folyamatos mérése.

Ökotoxikológiai tesztként is alkalmazható.

## **5. Az egyes ökotoxikológiai tesztek alkalmazási területei**

Elsősorban laboratóriumi ökotoxikológiai tesztek javasolunk állapotfelmérés, monitoring, technológia-monitoring vagy talajminősítés céljára. Az itt felsorolt tesztek a három fázisú (szilárd) talaj tesztelésére alkalmas, direkt kontaktust biztosító metodikát jelentik. Részletes leírásuk a korábbi jelentésekben megtalálható.

### **5.1. Bakteriális biotesztek**

#### ***Vibrio fisheri biolumineszcencia-gátlás***

Az egyik legelterjedtebb bakteriális ökotoxikológiai teszt. Egy viszonylag nagy érzékenységgű tesztorganizmus, a szennyezőanyagokat tekintve is széles-spektrumú.

Szennyezett területek állapotfelmérésében, szennyezettség és kockázattérképezésben, környezetmonitoringban elterjedt.

Jól bevált technológiamonitoringra és remediált talajok minősítésére is.

USA által elsősorban vizekre és oldatokra szabványosított eljárás a Microtox, de ettől eltérő eljárások is ismertek (DIN szabvány). Szerzők az USA szabványhoz árult mérőrendszerrel olcsóbb és gyorsabb eljárást dolgoztak ki talajra [1].

#### ***Bacillus subtilis talajkorongos módszer***

Jelen szerzők által kidolgozott toxicitás-szűrő módszer. A speciális célra szelektált talajbaktérium közepesen érzékeny nehézfémekre, elsősorban cinkre, rézre és kadmiumra, ezért ezekkel a fémekkel szennyezett területek szennyezettségtérképezésére alkalmas, gyors, olcsó eljárás [1].

#### ***Azotobacter chroococcum talajblokk módszer***

Közepes érzékenységgű talajbaktérium, toxicitás-szűrésre alkalmas.

#### ***Azotobacter agile növekedési teszt***

Nagyérzékenységgű talajbaktérium, széles spektrumú érzékenységgel. Szennyezettség indikálására és környezetmonitoringra alkalmas.

#### ***Pseudomonas fluorescens növekedési teszt***

Változó érzékenységgű talajbaktérium. Szennyezettség indikálására és környezetmonitoringra alkalmas, a szennyezőanyagra való érzékenységet előzetesen bizonyítani kell.

#### ***Azotobacter agile dehidrogenázaktivitás***

Még a növekedési tesztnél is érzékenyebb módszer, állapotfelmérésre, környezeti monitoringra és technológiamonitoringra egyaránt bevált, mind szerves, mind szervesetlen szennyezőanyagok esetében.

#### ***Pseudomonas fluorescens dehidrogenázaktivitás***

Érzékeny módszer, állapotfelmérésre, környezeti monitoringra és technológiamonitoringra egyaránt bevált, mind szerves, mind szervesetlen szennyezőanyagok esetében.

### ***Mutagenitási tesztek***

A toxikus anyagok nagy része mutagén is. Az ökotoxikológiai tesztektől átvezetnek a toxicitási tesztek felé, hiszen eredményük alapján a mutagén kockázatok becslése lehetséges, tehát az eredmény egyaránt vonatkoztatható az ökoszisztémára és az emberre.

Alkalmazhatóak szennyeződés-térképezésre, közvetlen kockázattérképezésre, szennyezett területek állapotfelmérésére és monitoringjára. Technológiamonitringra kevésbé alkalmazzák, viszont a kezelt talaj minősítésében fontos szerepet kapnak.

### **5.2. Növényi biotesztek**

A talaj élővilágának – a mikroorganizmusok mellett – másik legfontosabb tagjai a növények. Vizuálisan is megfigyelhetőek, a tápláléklánc alapját képezik és egyes szennyezőanyagokra nagyon érzékenyek. Toxicitás mérésén kívül a bioakkumuláció kimutatására és számszerűsítésére használjuk őket leggyakrabban.

#### ***Csírázásgátlás különféle tesztnövényekkel***

Leggyakoribb tesztnövény a fehérmustár (*Sinapis alba*), de más növényi magvak is alkalmasak. A szennyezőanyagok nagy része gátolja a csírázást. A csírázásgátlás arányos a szennyezőanyag koncentrációjával illetve hatásával.

Szennyezett talaj állapotfelmérésére és minősítésére ajánlható.

#### ***Gyökér- és szárnövekedési-gátlási teszt***

Széles körben alkalmazott teszt, állapotfelmérésre, monitoringra, talaj újrahasonosíthatóságával kapcsolatos vizsgálatokra. Technológia-monitoringra is bevált. A fehérmustár mellett egy sor más növény is használható, így retek, zsázsa, sárgarépa, saláta, búza, kukorica, stb. A vizsgálat és a mérés manuálisan történik, ezért nagyon munkaigényes. Tapasztalataink szerint a szárnövekedés jobban korrelál a toxicitással, a gyökernövekedést ugyanis nem egyértelműen a csökkenés irányába befolyásolják a toxikus anyagok, sokszor megnyúlással reagálnak a gyökerek, keresve a nem szennyezett talajrészleteket.

#### ***Növényi biomassza termelési teszt***

A növényi biomassza-termelés egyértelmű és jó végpont, de a teszt viszonylag hosszú időt vesz igénybe, így inkább a szennyezett vagy kezelt talaj mezőgazdasági alkalmazása esetén végzett teszt.

#### ***Bioakkumulációs teszt***

Szennyezett vagy kezelt talaj kockázatának megítéléséhez szükséges teszt. A talaj immobilizációs vagy stabilizációs módszerekkel történő remediációja során fontos. A fitoremediációban alkalmazandó növények tesztelésében alapvető. Tápláléklánc vizsgálatok lényeges tesztje.

### **5.3. Állati biotesztek**

Az állati tesztorganizmusok a talajjal direkt módon érintkeznek, ezért kitettségük igen nagy. Válaszaik környezeti realitása kiemelkedő, fontos trófikus szintet képviselnek.



### ***Egysejtűek (Colpoda, Tetrahymena) letalitása és növekedésgátlása***

A talajlakó egysejtűek érzékenyen reagálnak a szennyezőanyagokra, de növekedésük, letalitásuk vagy bármely más biokémiai vagy fiziológiai válaszuk nehezen mérhető teljes talajban, ezért leggyakrabban a talajvíz, talajoldat, a pórusvíz vagy csurgalékok vizsgálatára szokták használni.

### ***Nematoda teszt***

Fentiekhez hasonló okokból a talajoldat vagy csurgalékvizek tesztelésére alkalmazzák.

### ***Collembola teszt***

Teljes talaj vizsgálatára is alkalmas, akut és krónikus teszt egyaránt kidolgozott, főleg szerves szennyezőanyagokra, azok közül is az illékonyakra érzékeny. Állapotfelmérésre, monitoringra, talajminősítésre egyaránt használható. Egyes szennyezőanyagok esetében technológia-monitoringra is.

### ***Földigiliszta teszt***

Teljes talaj vizsgálatára is alkalmas, akut és krónikus teszt egyaránt kidolgozott. Közepesen érzékeny, jól adaptálódó tesztorganizmus. Bioakkumulációs tesztre is alkalmas.

## **5. Esettanulmányok a **TalajTesztelőTriád** alkalmazására**

Egy szervesetlen és egy szerves szennyezőanyagokkal szennyezett területre vonatkozó példát mutattunk be a Biotechnológia 2003 Magyarország című kiállításra készült poszteren.

### **6.1. Szennyezett terület szennyezettségi térképének felvétele**

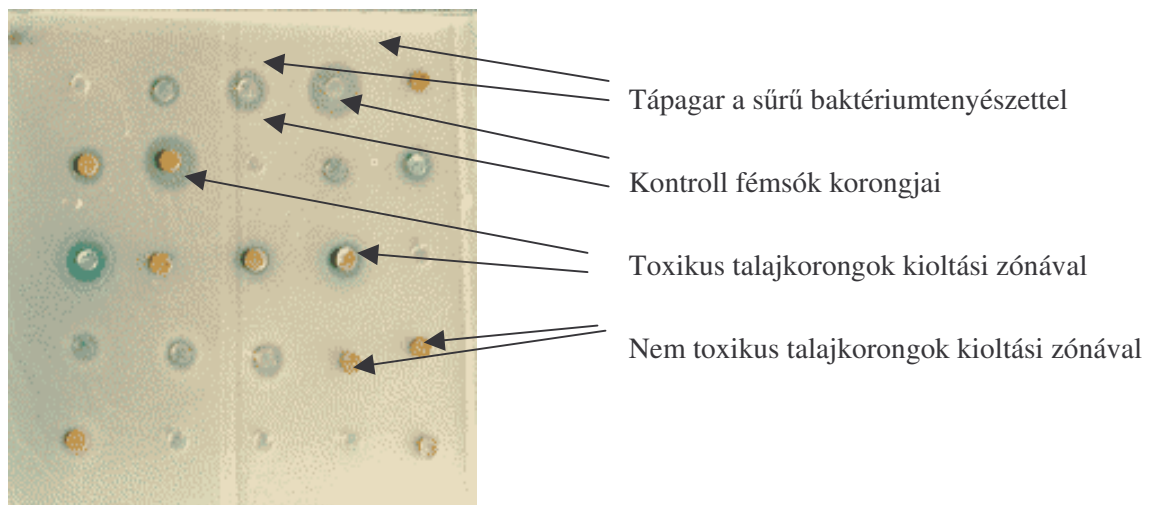
A bemutatandó példa helyszíne a Toka-patak völgye, egy korábbi, ma már nem működő ólom-cink bánya, környezetvédelmi tanulmányaink állandó modellterülete, mára már részletesen felmért szennyezettségű és kockázatú terület. 1989-ben, amikor vizsgálódásainkat megindítottuk ezen a területen még semmiféle információ nem állt rendelkezésre a szennyezettségről, annak mértékéről, eloszlásáról, forrásairól, a transzport útvonalokról, sőt a szennyezettség tényét a szennyezést okozó bánya meg is kérdőjelezte.

Mivel anyagi eszközök nem álltak a rendelkezésünkre egy nyári hallgatói gyakorlat jelentette a mintavételi kampányt, a screenelő metodikát pedig saját mikrobiológiai laboratóriumunkban kifejlesztett és végzett ökotoxikológiai eljárás.

Az első durva felmérést a 15 x 1 km-es területen egy erre a célra kidolgozott ökotoxikológiai teszt segítségével végeztük el, egy e célra szelektált talajbaktérium, egy *Bacillus subtilis* segítségével. Ez a baktérium közepes érzékenységet mutatott a Toka-patak völgyében található fémkeverékre, emiatt alkalmasnak látszott a kockázatos és a még elviselhető kockázatot mutató talaj- és üledékminták elkülönítésére.

A *Bacillus subtilis* teszt végpontja tulajdonképpen a növekedés, tehát egy növekedésgátlási tesztet fejlesztettünk ki, egy olyan megoldásban, ahol biztosítottuk a tesztorganizmus és a talaj közvetlen érintkezését, hogy ne csak a talaj és a benne lévő szennyezőanyag hathasson a tesztorganizmusra, hanem fordítva is, a tesztorganizmus hatása is megmutatkozhasson, hiszen a talajban élő élőlények sohasem passzív élvezői vagy tűrői a talajfolyamatoknak, hanem aktív részesei annak. A metodika lényege, hogy a baktériumokat tápagarban növesztjük, sűrű szuszpenzióban, majd a tápagar felületére agarral zselésített

talajkorongokat helyezünk. A talajtartalmú agarkorong és a tápagar között a diffúzióknak alig van gátja, tehát a baktérium és a szennyezett talaj szinte szabadon érintkezik (4. ábra).



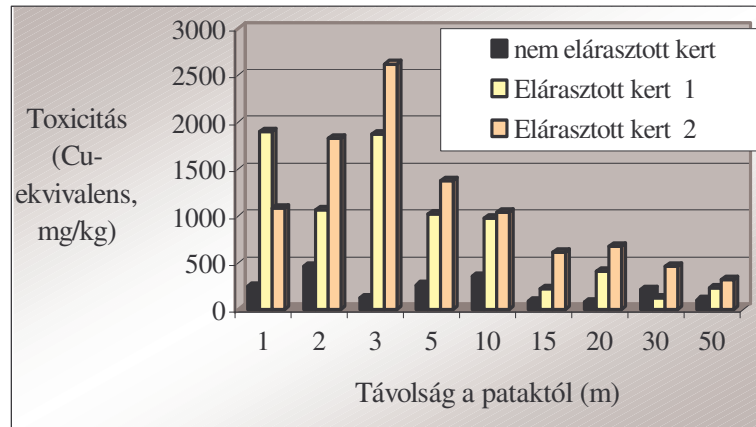
4. ábra: *Bacillus subtilis* korong-teszt

Ez az első toxicitás-térképezés, amely mintegy 500 minta vizsgálatát jelentette, segített az elsődleges szennyezőforrások azonosításában, a terjedési útvonalak feltérképezésében, a másodlagos és diffúz szennyezőforrások azonosításában, a szennyeződés eloszlásának és kiterjedésének megállapításában [26]. Később a kémiai analízis tökéletesen bizonyította az ökotoxikológiai előszűrés helyességét: a 69 toxikusnak talált talaj- és üledékminta mindegyike határérték feletti (3–4 x határérték) fémtartalmat mutatott gyakran több fémből is [27]. Ennek ellentéte viszont nem igazolódott: néhány minta nem mutatott toxicitást, annak ellenére, hogy nagy volt a fémtartalmuk. Ezekről később bebizonyosodott, hogy a többitől eltérő eredetű, friss ércszerű kőzetből származtak, melyek immobilis, biológiailag hozzáférhetetlen formában tartalmazták a fémeket. A helyszínen végzett előszűréssel és a laboratóriumi *Vibrio fischeri* biolumineszcencia gátlási teszttel hasonló eredményeket kaptunk (5. és 6. ábra) Ezen eredmények alapján a legkockázatosabb transzport útvonalat, az áradás útján a talajra hordott üledék talajba keveredését sikerült azonosítanunk a területen. A szennyezettségben egyértelmű gradienst mértünk a patakra merőlegesen, csökkenést a pataktól távolodva. A két tesztípus teljesen azonos trendet mutat.

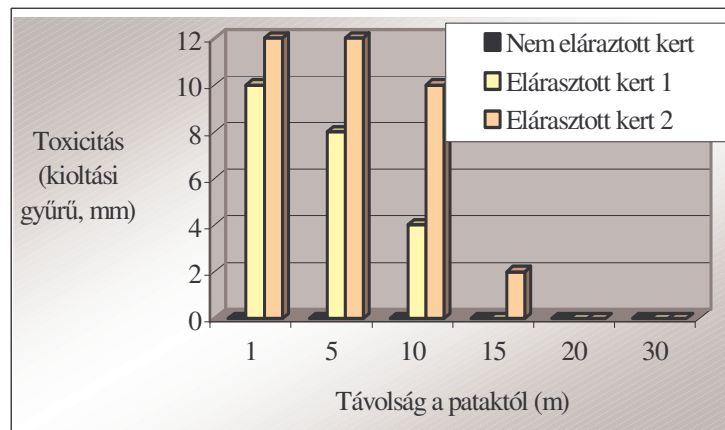
Finomítva a felmérést a patakhoz közeli szakaszban az üledék kora, vagyis a talajra kerülés ideje, a talajban megindult mállási folyamatok előrehaladottsága is szerepet játszik.

[26] **Gruiz, K. and Vodicska, M.**(1992) Assessing Heavy Metal Contamination in Soil Using a Bacterial Biotest – In: Soil Decontamination Using Biological Processes; In: Proc. of an International Symposium, Karlsruhe, 6–9. December 1992, pp. 848–855. Dechema, Frankfurt am Main

[27] **Gruiz, K.** (1994) Bioassay to assess contaminated soil, In: Proceedings of the Second International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe. Budapest, p. 231–233.



5. ábra: Elárasztott és el nem árasztott kertek talajának toxicitása *Bacillus subtilis* talajkorong módszerrel mérve

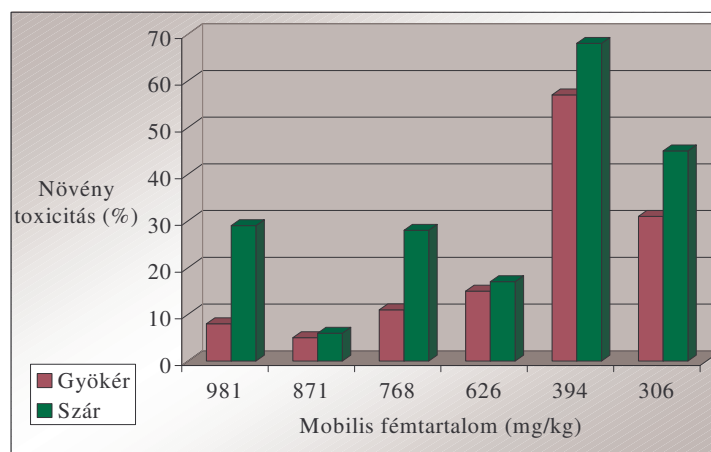


6. ábra: Elárasztott és el nem árasztott kertek talajának toxicitása *Vibrio fisheri* lumineszcencia gátlási teszttel mérve

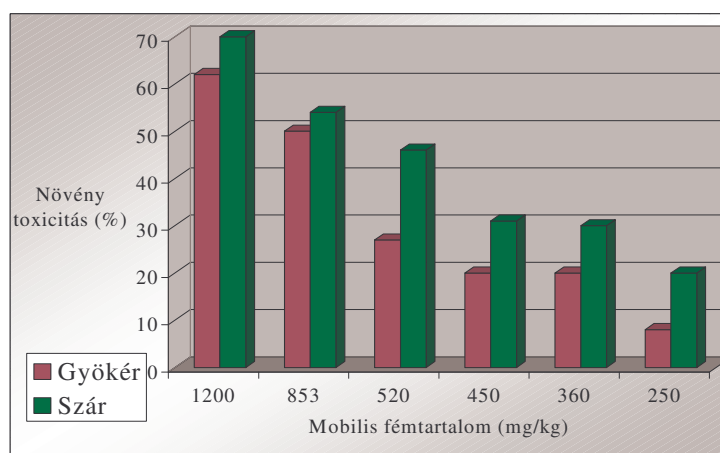
## 6.2. A biológiai hozzáférhetőség

A **biológiai hozzáférhetőség** alapvető fontosságú a hatások szempontjából. A Toka-patak és a rajta lévő víztározók gyakran nem mutattak toxicitást, pedig ugyanezek az üledékek okozták a patakparti kiskertek elviselhetetlenül nagy toxicitásértékeit és a kémiai analízisük is nagy koncentrációkat mutatott.

Korrelációt kerestünk a toxicitás és az egyes kémiai analitikai eredmények között. A királyvizes feltárás után mért fémtartalom ritkán korrelált a toxicitással. Jobb volt a helyzet a acetát-pufferes extraktum esetében, de ennél is csak akkor volt korreláció, ha azonos szennyezőanyaggal, azonos idő óta és homogéne szennyezett mintákat vizsgáltunk és hasonlítottunk össze. A 7. és 8. ábra két különböző esetet szemléltet: a 7. ábrán a növényi toxicitás korrelál a mobilis fémtartalommal, a 8. ábrán nem. A 7. ábrán ábrázolt talajminták egy homogéne szennyezett területről, a 8. ábrán egy heterogén szennyezettséget tartalmazó területről származnak. Utóbbinál morfológiailag is különböztek a szennyező üledéklerakódások: eltértek színben, szemcseméretben, a lerakódás korában, stb. Az ábrán szemléltetett extrahálható fémtartalom az As, Cu, Cd, Hg, Pb és Zn összege.



7. ábra: A növényi toxicitás arányos a mobilis fémtartalommal (fehér oszlop: gyökér, fekete oszlop: hajtás)



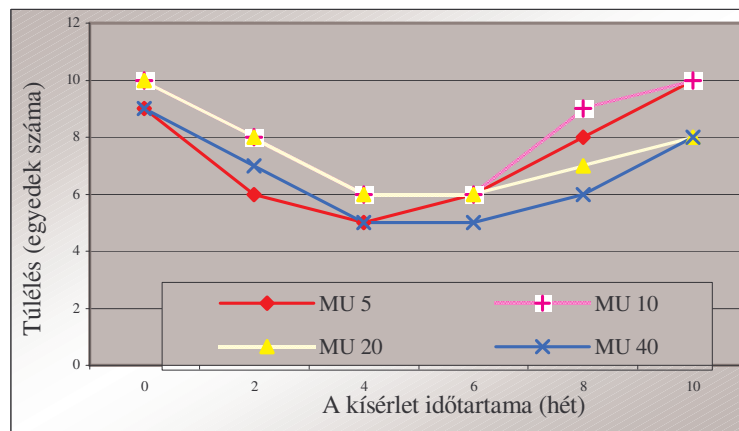
8. ábra: A növényi toxicitás nem arányos a mobilis fémtartalommal (fehér oszlop: gyökér, fekete oszlop: hajtás)

### 6.3. A fémtartalom-mobilizálódás szennyezést modellező mikrokozmosz tesztben

Egy mikrokozmosz tesztben végzett feltáródási kísérlet egyik eredményét mutatja a 6. ábra. A kertek elárasztását modellező mesterséges szennyezés után a szennyezőanyagban (nehézfém-tartalmú üledék) fellépő mállás eredményeképpen megnő a fémek mobilitása és ezáltal a talaj toxicitása. Később beáll egy új egyensúlyi állapot, amely a 6. ábrán szemléltetett esetben csökkent toxicitást és mobilitást jelent, de előfordulhat olyan eset is, ahol a talaj nem képes kompenzálni a fellépő káros hatásokat és emiatt az új egyensúly be sem áll vagy eltolódik. Az ábrából az is látszik, hogy a legkisebb mennyiségű (5%) szennyezőanyagból mobilizálódik leggyorsabban a toxikus anyag, amely a hígulás veszélyességére hívja fel a figyelmet.

A 9. ábra a földigiliszta túlélését mutatja 5, 10, 20 és 40 % mederüledékkel szennyezett talajban. A kisebb koncentrációjú szennyezés esetében néhány hét alatt mobilizálódtak a toxikus fémek (mállás során feltáródás, kioldás), de utána másodlagos kémiai átalakulások eredményeképpen ismét stabilizálódott a helyzet. A nagyobb szennyezőanyag mennyiségek esetén a kezdeti mobilizálódás csökkent ugyan, de hosszútávon megmaradt a megnövekedett

toxicitás érték (krónikus kockázatok). Más ökotoxikológiai tesztek és a a kémiai vizsgálati eredmények is alátámasztották az ábrával szemléltetett jelenséget.

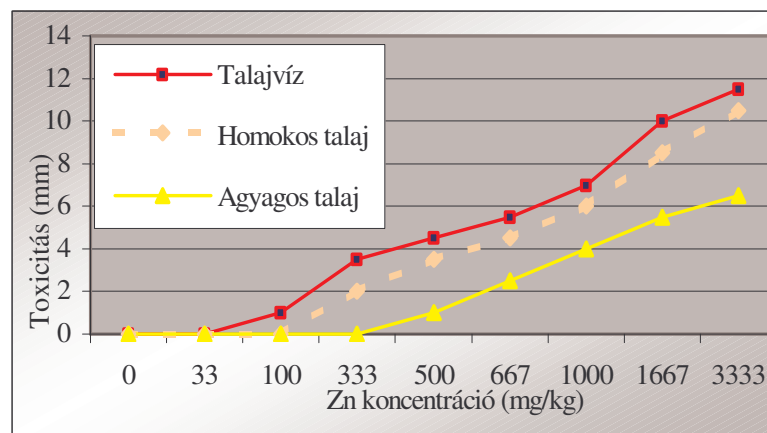


9. ábra *Eisenia foetida* túlélése az áradással 5, 10, 20 és 40 % mederüledékkel szennyezett talajt modellező mikrokozmoszban

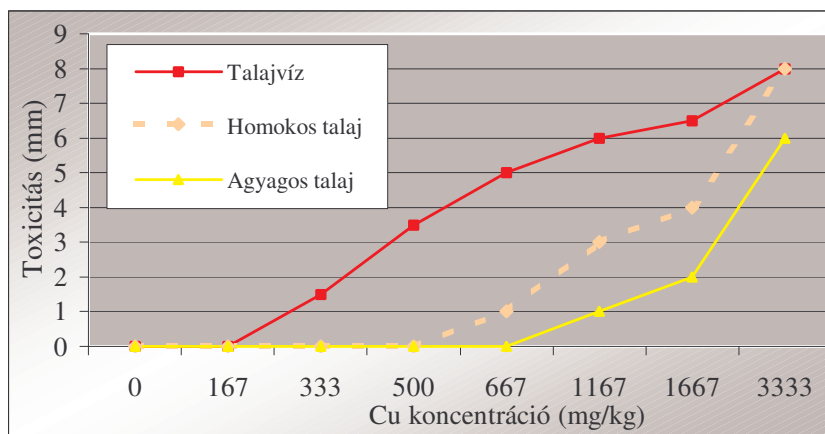
Szerencsére számíthatunk a talaj "toxicitást pufferoló" hatására, amely egészséges, élő talajok esetében működik. Ez a toxicitást csökkentő, kiegyenlítő hatás igen összetett, függ a talaj típusától, szerves és szervetlen építőelemeitől, alkalmas a szennyezőanyagok hatástalanítására.

#### 6.4. A talaj toxicitást pufferoló hatása

A talaj toxicitást pufferoló hatását meghatározzák a talaj fizikai és kémiai jellemzői, pl. szemcseméreteloszlása és ásványi összetétele. A 10. és 11. ábrán bakteriális testtörzsek gátlását láthatjuk azonos fémkoncentrációjú talajvíz, homokos talaj és agyagos talaj esetében. Nem ionos szennyezőanyagok esetében még nagyobb különbség lehet a mobilis és kötött szennyezőanyagformák között.



10. ábra: *Pseudomonas fluorescence* növekedésgátlása azonos cinkkoncentrációjú talajvízben, homokos és agyagos talajban



11. ábra: *Pseudomonas fluorescens* növekedésgátlása azonos rézkoncentrációjú talajvízben, homokos és agyagos talajban

### 6.5. A TalajTesztelőTriád alkalmazása *in situ* bioremediáció követésére transzformátoralajjal szennyezett területeken

A jelentésnek ebben a részében bemutatjuk a **TalajTesztelőTriád** alkalmazását a remediációhoz kiválasztott szennyezett területek állapotfelmérésére és az alkalmazott szabadföldi technológiák követésére.

A **TalajTesztelőTriád**nak különösen fontos szerepe van az *in situ* technológiák alkalmazása során, hiszen ezek a technológiák a talajban, mint „nyitott reaktorban” zajlanak, amely közvetlen kapcsolatban van a környezet többi részével. Ebben az esetben különösen fontos a technológia másodlagos kockázatainak (szennyező anyag mobilizáció, toxikus metabolitok keletkezése stb.) kizárása. A technológia alkalmazásából adódó lehetséges környezeti kockázatokat már a remediáció tervezését megelőzően fel kell mérni, s a technológia tervezésénél figyelembe kell venni. Az integrált fiziko-kémiai-biológiai-ökotoxikológiai metodika alkalmazásával lehetővé válik az optimális technológiaválasztás, tervezés és alkalmazás. Ezáltal az alkalmazott technológia környezeti kockázata főleg *in situ* technológia esetében a minimumra csökkenthető, illetve megelőzhető.

A technológia pontos és többoldalú követésével, a **TalajTesztelőTriád** segítségével képet kapunk a szennyezett talaj komplex rendszerében végbemenő folyamatokról.

A döntést támogató, vizsgálati módszeregyüttesek alkalmazását két múltból örökölt, transzformátoralajjal szennyezett terület *in situ* bioremediálásának komplex megoldásán keresztül ismertetjük. A **TalajTesztelőTriádban** alkalmazott módszercsomagokat a korábbi jelentéseinkben ismertetett biológiai és ökotoxikológiai módszerfejlesztéseinkre alapozva állítottuk össze hagyományos és új fizikai-kémiai analitikai eljárásokkal kombinálva. A jelentésben magadott módszerek részletes leírását első jelentésünk tartalmazza.

A *módszercsomagok* alkalmazásuk célja szerint eltérő módon állítottuk össze:

- Szennyezett terület felmérésére
- Technológia tervezésére és kiválasztására
- Technológiamonitoringra.

**Integrált módszeregyüttes  
toxikus fémekkel szennyezett  
talaj fitoremediációjának követésére**

**Fiziko-kémiai módszerek**

Talaj pH, redox-viszonyok,  
kötöttség, mechanikai összetétel  
(szemcseméret eloszlás)  
vizsgálata

Összes só, CaCO<sub>3</sub>, humusz,  
Na, Ca, Mg, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O,  
(NO<sub>3</sub>+ NO<sub>2</sub>)-N, SO<sub>4</sub>-S-,  
NH<sub>4</sub>-N meghatározása talajban

**Kémiai analitikai módszerek**

Összes toxikus fémtartalom  
meghatározása (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn)  
talajból királyvizes feltárással,  
ICP-MS alkalmazásával

Mobilis (növények által felvehető) toxikus  
fémek (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) mérése  
talajból Lakanen-Erviö feltárással  
(ammónium-acetát, ecetsav, EDTA) ICP -vel

Összes toxikus fémtartalom  
meghatározása növényekből  
királyvizes feltárással,  
ICP-MS alkalmazásával

**Biológiai vizsgálatok**

Aerob heterotróf  
telepkező sejtek  
számának meghatározása

Fémtűrő sejtek  
számának  
meghatározása

Növényi bioakkumuláció  
tesztelése

Növényi növekedés  
Növényfiziológiai vizsgálatok

**Ökotoxi**

PH

Le