

Környezettudományi Doktori Iskola

2011. 10. 10-11.

Potenciálisan toxikus elemek környezetgeokémiája

Sipos Péter

tudományos főmunkatárs

Magyar Tudományos Akadémia

Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont

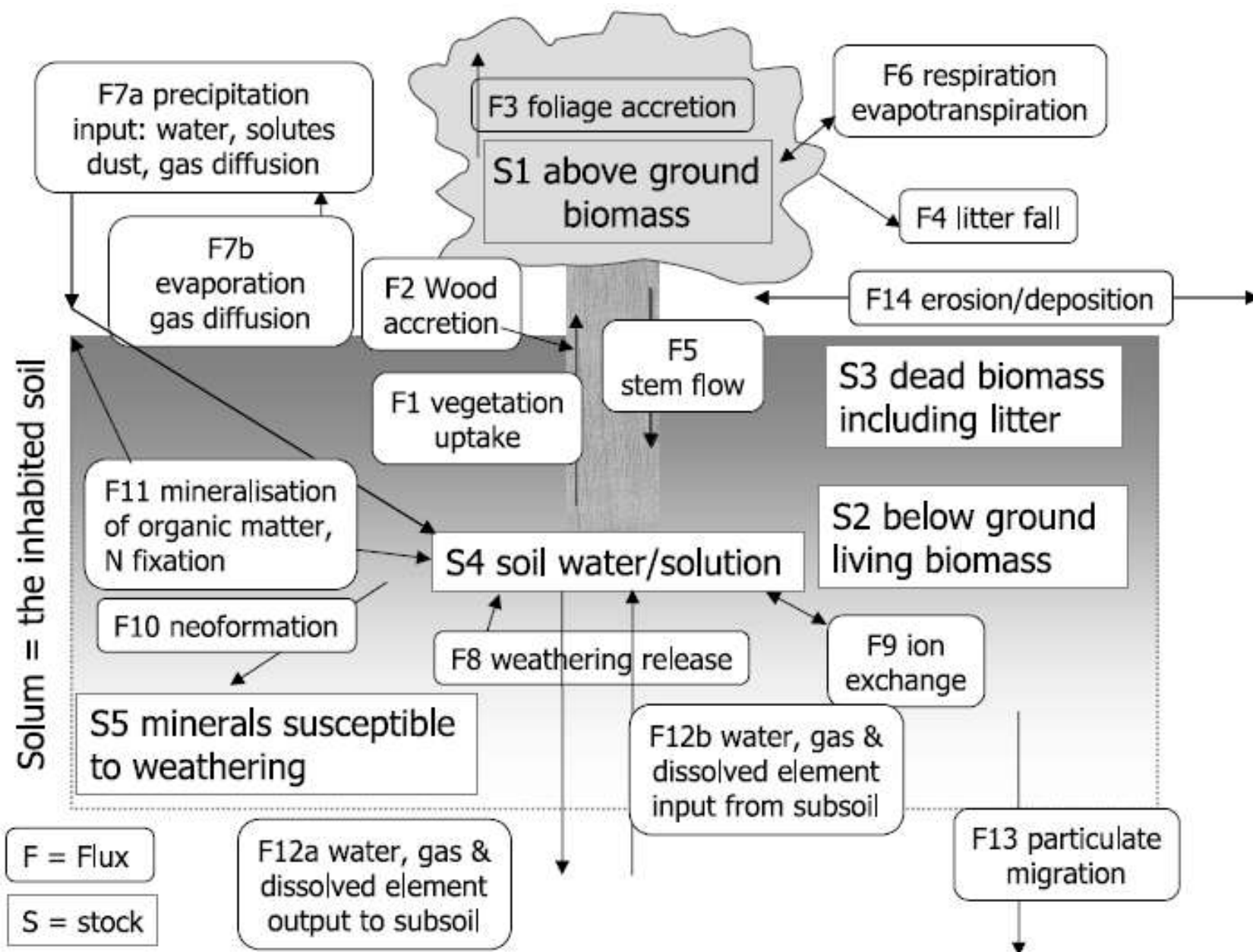
Földtani és Geokémiai Intézet



A **geokémia** a Föld és egyes övei ásványos és kémiai összetételének meghatározásával, az elemek különböző természetes képződményekben (ásványokban, kőzetekben, vizekben, levegőben stb.) tapasztalt eloszlásának meghatározásával, az észlelt elemeloszlásokban megmutatkozó törvényszerűségek feltárásával és az elemek olvadékban, oldatban vagy szilárd fázisban történő vándorlását befolyásoló tényezők feltárásával foglalkozik (Goldschmidt, 1933).

A **környezetgeokémia** az emberrel kapcsolatban lévő környezeti elemek (üledék, talaj, víz, levegő) geokémiájával foglalkozik, az emberi beavatkozás következtében megváltozó elemvándorlásokat és az esetleg módosuló elemeloszlásokat vizsgálja a geokémia már korábban megismert törvényszerűségeire alapozva (Hetényi, 1999).

A biogeokémiai ciklus elemei (Ma és Rate, 2009)



H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Ku																		

Esszenciális elemek

Toxikus elemek

Esszenciális elemek
 Toxikus elemek

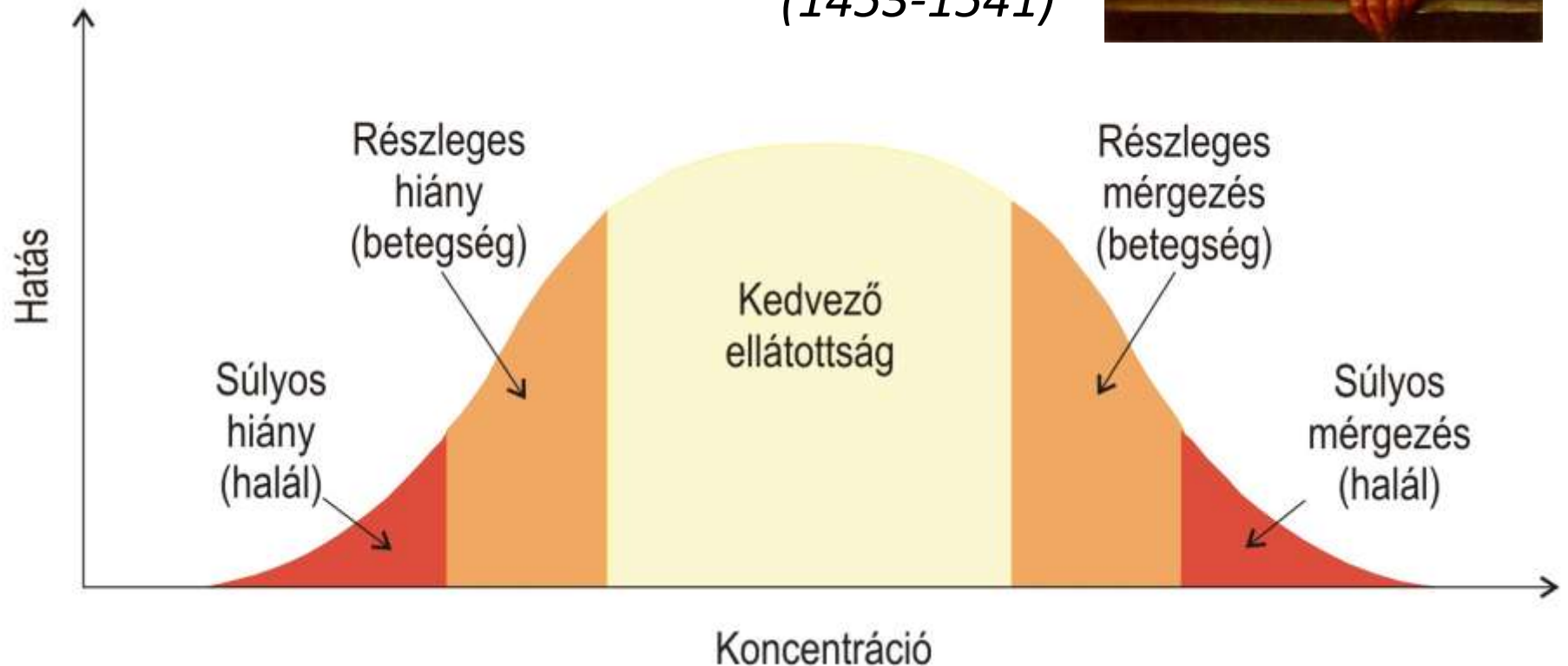
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Az emberi szervezet egészséges működéséhez bizonyítottan elengedhetetlen, ún. esszenciális és a mérgező vagy toxikus elemek a periódusos rendszerben

Jelenleg legalább 25 olyan elem van, amelyre szükségünk van valamilyen formában az életünk során. A periódusos rendszerből azonban nagyon kevés elemet lehet kizárni az élettani fontosság lehetőségéből: csak a nemesgázokat és az erősen radioaktív elemeket. A természetben előforduló elemek közül majdnem mindet kimutatták már az emberi szervezetből.

*„A megfelelő mennyiség tesz különbséget
méreg és orvosság között.”*

*Paracelsus
(1453-1541)*



Potenciálisan toxikus elemek = Nehézfémek?

Bjerrum (1936) – sűrűség $>7\text{g/cm}^3$

Duffus (2002) – több mint 40 definíció

Alternatívák: s-, p-, d-, f-csoport elemei; kemény/átmeneti/lágy savak/bázisok; litofil/kalkofil elemek; potenciálisan toxikus elemek

Hübner et al. (2010) – As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Hg, Ni, Sn, Zn

Veszélyes anyagok fontossági sorrendje

Forrás: ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), <http://www.atsdr.cdc.gov/>

Rank Diff	2007 Rank	2011 Rank	Name	CAS	Total Pts	NPL Freq	Freq Pts	Tox	Tox Pts	GMMC Water	GMMC Soil	GMMC Air	TDD	SC	SC Pts	Exp to C	Exp to M	PExp to M	Exp Used	Exp Pts
0	1	1	ARSENIC	007440-38-2	1665	1123	535	1	600	6E-02	5E+01	9E-05	7E-02	7E-02	242	502	719	1791	1	288
0	2	2	LEAD	007439-92-1	1529	1259	600	10	400	1E-01	9E+02	3E-03	3E-01	3E-02	229	571	843	2397	1	300
0	3	3	MERCURY	007439-97-6	1461	829	395	1	600	3E-03	3E+00	3E-03	5E-02	5E-02	237	167	302	640	1	229
0	4	4	VINYL CHLORIDE	000075-01-4	1361	591	282	1	600	6E-02	1E+00	9E-03	2E-01	2E-01	259	119	139	410	1	221
0	5	5	POLYCHLORINATED BIPHENYLS	001336-36-3	1344	543	259	1	600	1E-02	9E+01	1E-03	5E-02	5E-02	237	274	368	884	1	248
0	6	6	BENZENE	000071-43-2	1332	968	461	10	400	6E-02	1E+00	3E-02	5E-01	5E-02	236	197	302	936	1	234
0	7	7	CADMIUM	007440-43-9	1319	994	474	10	400	4E-02	2E+01	1E-04	5E-02	5E-03	196	280	469	1113	1	249
-1	9	8	BENZO(A)PYRENE	000050-32-8	1306	542	258	1	600	3E-02	7E+00	3E-04	4E-02	4E-02	231	95	239	534	1	216
+1	8	9	POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS	130498-29-2	1282	401	191	1	600	2E-01	2E+02	1E-03	3E-01	3E-01	266	147	184	630	1	226
0	10	10	BENZO(B)FLUORANTHENE	000205-99-2	1252	448	214	1	600	3E-02	1E+01	7E-06	4E-02	4E-02	230	50	181	345	1	209

Rank Diff = 2011 Rank - 2007 Rank; **CAS** = Chemical Abstracts Service Registry Number; **Total Pts** = Total Points; **NPL Freq** = National Priorities List frequency; **Freq Pts** = Frequency points; **Tox** = Reportable Quantity or Toxicity/Environmental Score; **Tox Pts** = Toxicity Points; **GMMC** = Geometric Mean Maximum Concentration for water (mg/l), soil (mg/kg) & air (mg/m³); **TDD** = Theoretical Daily Dose; **SC** = Source Contribution; **SC Pts** = Source Contribution Points; **Exp to C** (Category 1) = Exposure to Contaminant; **Exp to M** (Cat. 2) = Exposure to Media; **PExp to M** (Cat.3) = Potential Exposure to Media; **Exp Used** = Exposure Category used to determine Exposure Points; **Exp Pts** = Exposure Points.

17. Cr(VI), 52. Co, 57. Ni, 75. Zn, 78. Cr, 97. U, 100. Ra stb.

The World's Top Ten Toxic Pollution Problems 2011

Blacksmith Institute & Greencross Switzerland

Top Toxic Pollution Problems:

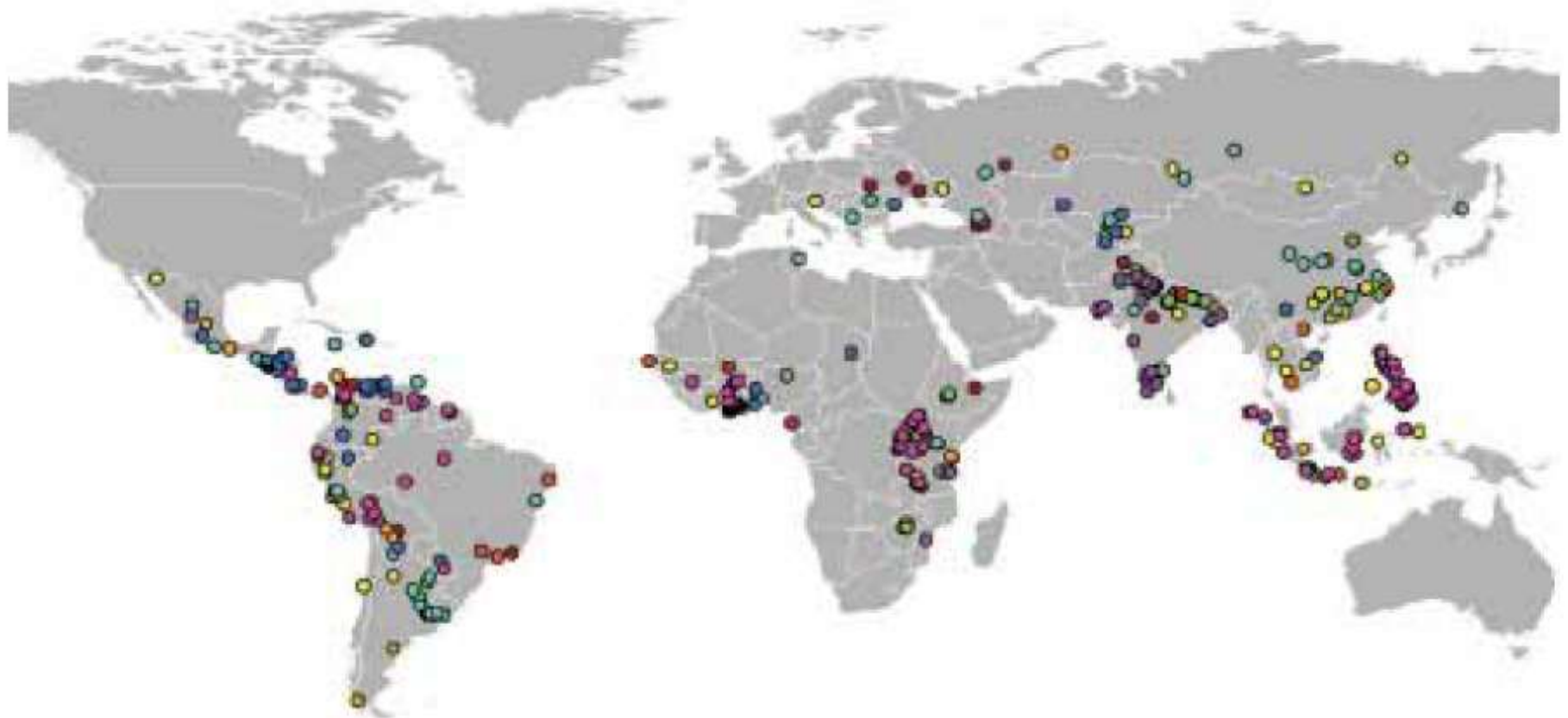
1. Mercury from Artisanal Gold Mining
2. Lead from Industrial Estates
3. Pesticides from Agricultural Production
4. Lead from Lead Smelting
5. Chromium from Tanneries
6. Mercury from Mining and Ore Processing
7. Lead from Mining and Ore Processing
8. Lead from Lead-Acid Battery Recycling
9. Arsenic from Naturally Occurring Sources
10. Pesticides from Pesticide Production and Storage

Top Toxic Pollution Sources:

1. Mining and Ore Processing
2. Metal Smelting
3. Chemical Manufacturing
4. Artisanal & Small-Scale Mining
5. Mixed Industrial Estates
6. Agricultural Production
7. Industrial /Municipal Waste Disposal
8. Heavy Industry (metal casting, rolling, stamping)
9. Petrochemical Industries
10. Tanneries

- **Artisanal Gold Mining** — *Mercury Pollution*
- **Industrial Estates** — *Lead Pollution*
- **Agricultural Production** — *Pesticide Pollution*
- **Lead Smelting** — *Lead Pollution*
- **Tannery Operations** — *Chromium Pollution*

- **Mining and Ore Processing** — *Mercury Pollution*
- **Mining and Ore Processing** — *Lead Pollution*
- **Lead-Acid Battery Recycling** — *Lead Pollution*
- **Naturally Occurring Arsenic in Ground Water** — *Arsenic Pollution*
- **Pesticide Manufacturing and Storage** — *Pesticide Pollution*



Contaminated Sites from Top Ten Pollution Problems

Key Pollutant and Source Industry	Estimated Population at Risk
1. Artisanal Gold Mining <i>Mercury Pollution</i>	3,506,600
2. Industrial Estates <i>Lead Pollution</i>	2,981,200
3. Agricultural Production <i>Pesticide Pollution (considering only local impact)</i>	2,245,000
4. Lead Smelting <i>Lead Pollution</i>	1,988,800
5. Tannery Operations <i>Chromium Pollution</i>	1,848,100
6. Mining and Ore Processing <i>Mercury Pollution</i>	1,591,700
7. Mining and Ore Processing <i>Lead Pollution</i>	1,239,500
8. Lead-Acid Battery Recycling <i>Lead Pollution</i>	967,800
9. Naturally Occurring Arsenic in Ground Water <i>Arsenic Pollution</i>	750,700
10. Pesticide Manufacturing and Storage <i>Pesticide Pollution</i>	735,400

Egyes nehézfémek felhasználása Siegel (2002) nyomán

As: állati takarmányozás, fa védőanyag (Cu-Cr-arzenát), speciális üvegek, kerámiák, baktériumirtó, rovarirtó, gyomirtó, gombaölő, rágcsálóirtó, algaölő, parazitairtó (juhok fürdetése), elektronika (pl. Ga-arzenát félvezető, integrált áramkör, diódák, infravörös detektor, lézertechnológia), kohászat, fémipar, széntüzelésű és geotermás erőművek, textilipar, bőrcserzés, festékek, fényszűrő, tűzijáték, állatgyógyszerek

Cd: Ni-Cd elemek, festékek, korrózióvédelem, műanyagok stabilizálása, ötvözetek, szénégetés, neutronabszorbens nukleáris reaktorokban

Co: fémipar (szuperötvözetek), kerámia, üveg, festék

Cr: vasötvözetek (speciális acél), fémbevonatok, festék, textilipar, bőrcserzés, hűtőkörök korróziójának gátlása, fakezelés, adattárolás

Cu: elektromos és hővezetés, vízvezetékek, tetőfedés, konyhai eszközök, vegyi és gyógyszeripari eszközök, festék, ötvözet

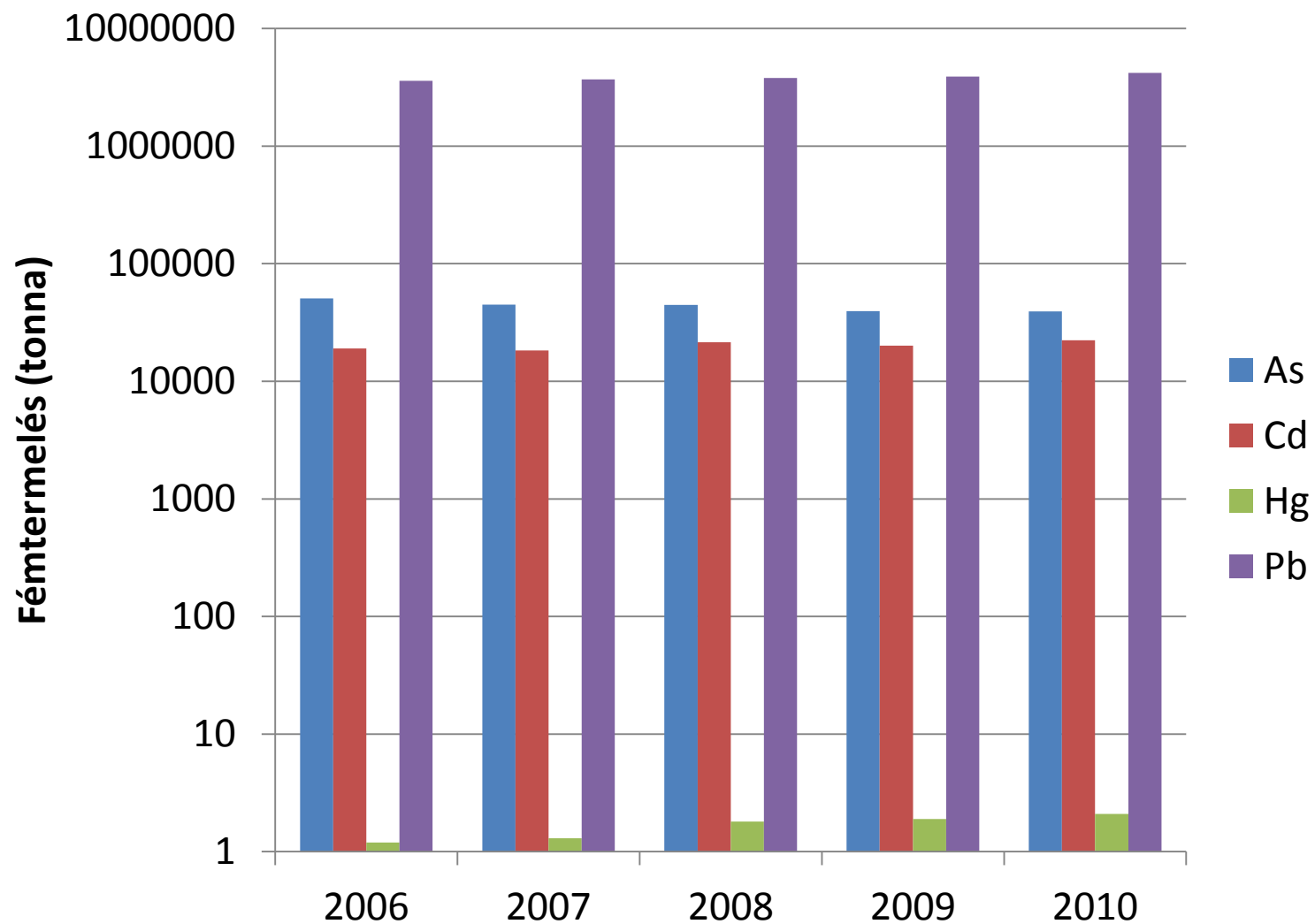
Hg: fémkinyerés amalgámozással, mobil katód (NaOH- és klórgáz-termelés), elektronika, gombaölő, katalizátor, gyógyszerészet, fogtömés, oszcillátor, elektróda, higanygőz-lámpa, röntgencső, forrasztóanyag

Ni: acélötvözet, fémbevonatok, Ni-Cd elemek, ívhegesztő-pákák, festékek, fogpótlás, üveg és kerámia öntőforma, számítógép-alkatrészek, katalizátor

Pb: kopogásgátló, savas akkumulátorok, festékek, üvegáru, kerámia, műanyag, ötvözetek, lemez, kábelburkolás, forrasztóanyag, csövek, vezetékek

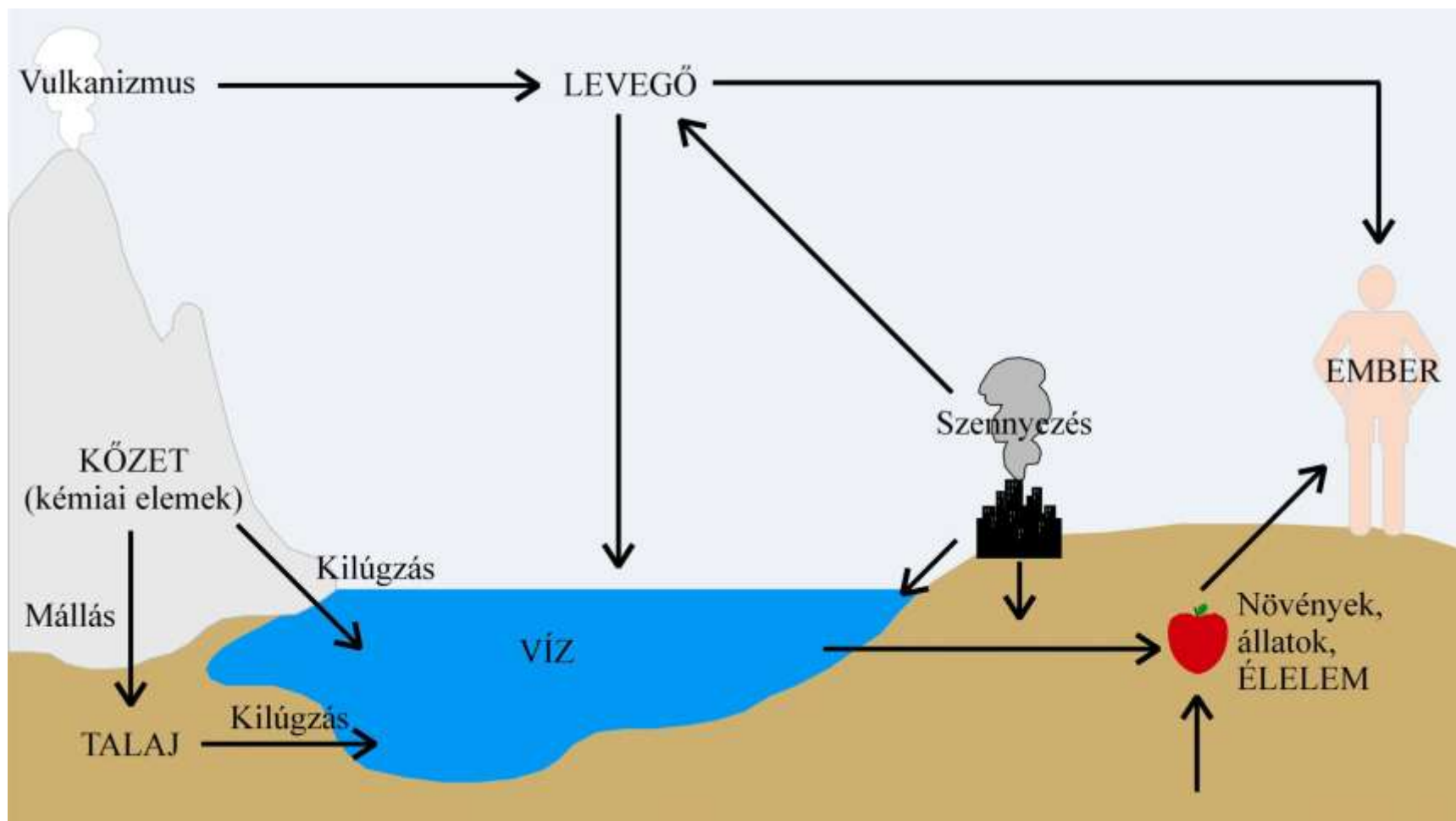
Zn: ötvözet, korróziógátló bevonat, elemek, tartályok, PVC stabilizátor, aranykicsapatás cianid oldatból, gyógyszeripar, gumiipar, festékek, forrasztás, hegesztés

A világ As-, Cd-, Hg- és Pb-termelése az elmúlt években www.bgs.ac.uk



A KÉMIAI ELEMOK KÖRFORGALMA

A nyomelemek a vitaminokkal szemben nem az élő szervezetekben képződnek, hanem közvetve vagy közvetlenül az ásványokból, kőzetekből kerülnek az emberbe. Az emberi tevékenység jelentősen megváltoztatta a kémiai elemek természetes körforgalmának egyensúlyát, amely jelentős mennyiségű potenciálisan mérgező elem mobilizálódását is eredményezte az emberi környezetben, elsősorban az ipari területek és a nagyvárosok közelében.



Kémiai időzített bombák (Stigliani, 1991)

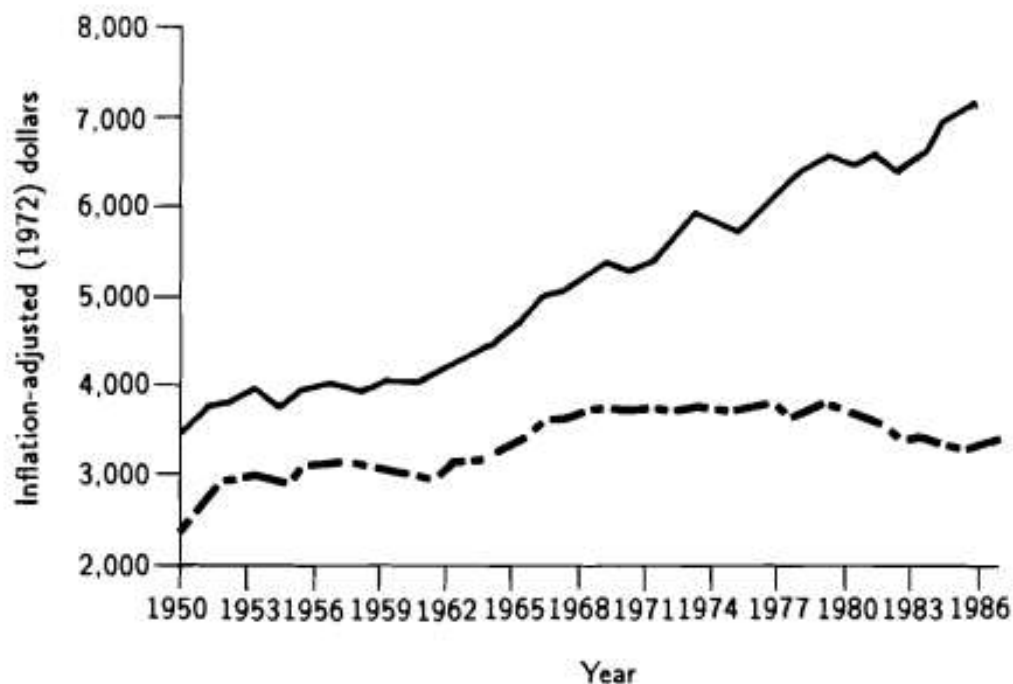


Figure 1. Trend in per capita GNP in the USA determined by classical economic indicators (solid line), and adjusted for the costs of environmental damage (dashed line). (Source: Daly and Cobb, 1989.)

A chemical time bomb (CTB) is a concept that refers to a chain of events resulting in the delayed and sudden occurrence of harmful effects due to the mobilization of chemicals stored in soils and sediments in response to slow alterations of the environment.

Nehézfémek felhalmozódása a talajban különböző környezetekben (Golia et al., 2008)

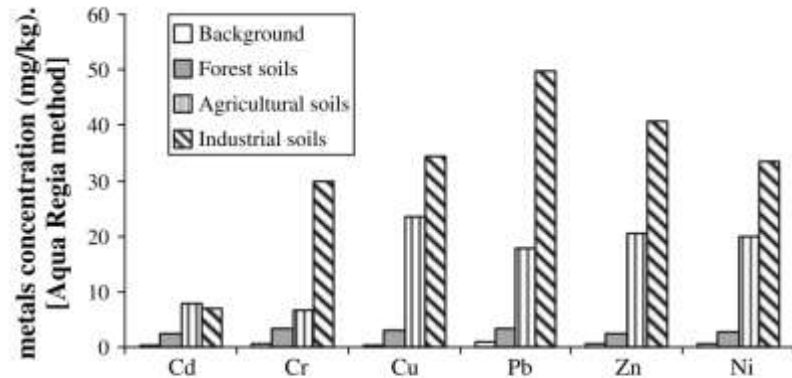


Fig. 2 Mean (2004 and 2005) total metal concentrations (mg/kg dry soil) from each soil type

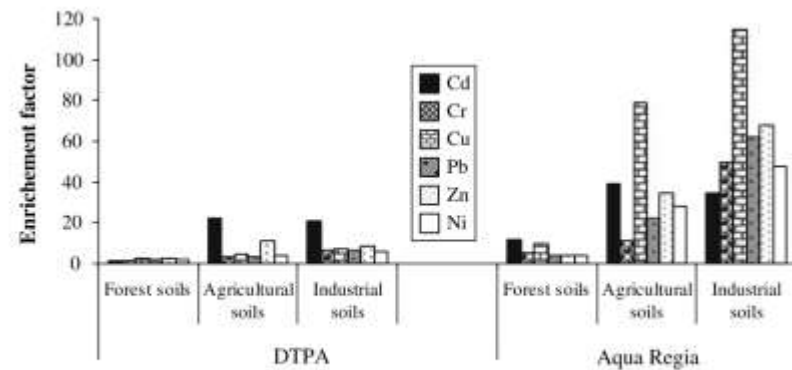
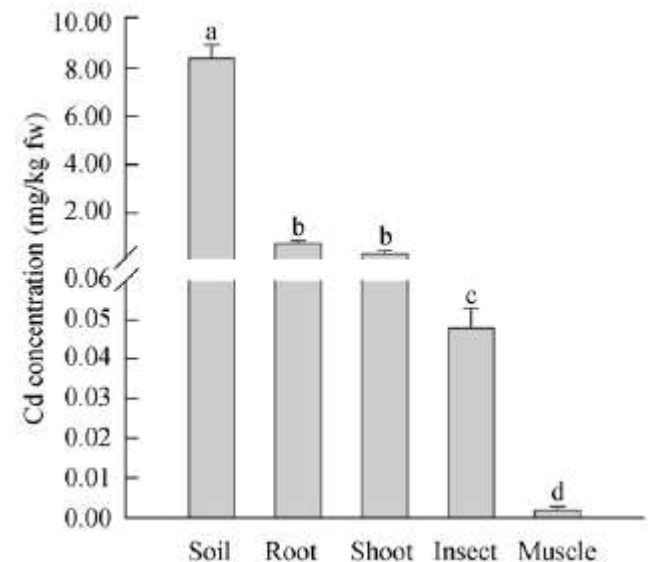
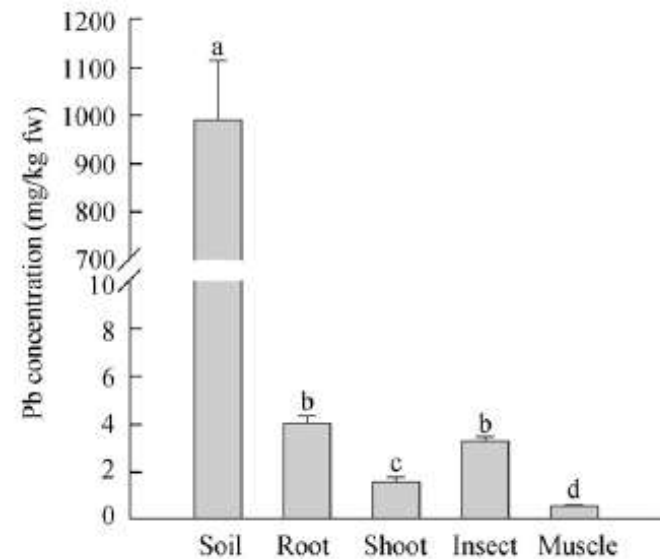


Fig. 3 Enrichment factors of metals from each soil type

Nehézfémek felhalmozódása a tápláléklánc elemeiben (Zhuang et al., 2009)



Természeti és mesterséges mobilizálódás (Klee és Graedel, 2004)

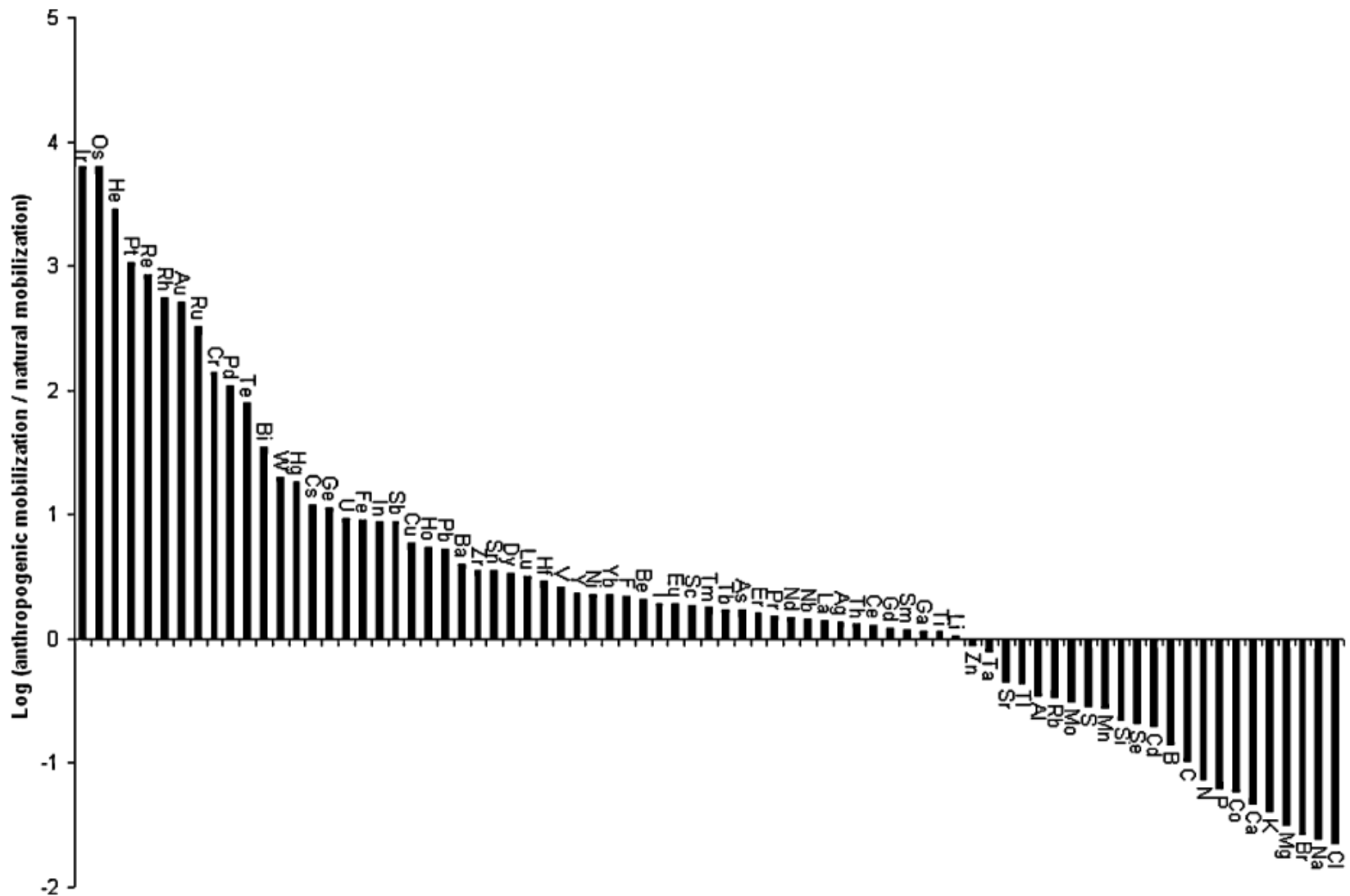


Figure 3 Graphic comparison of the ratio of anthropogenic and natural mobilization flows. Human activities mobilize more of each element on the left side of the diagram; natural processes mobilize more of each element on the right side of the diagram.

Természeti és mesterséges mobilizálódás (Klee és Graedel, 2004)

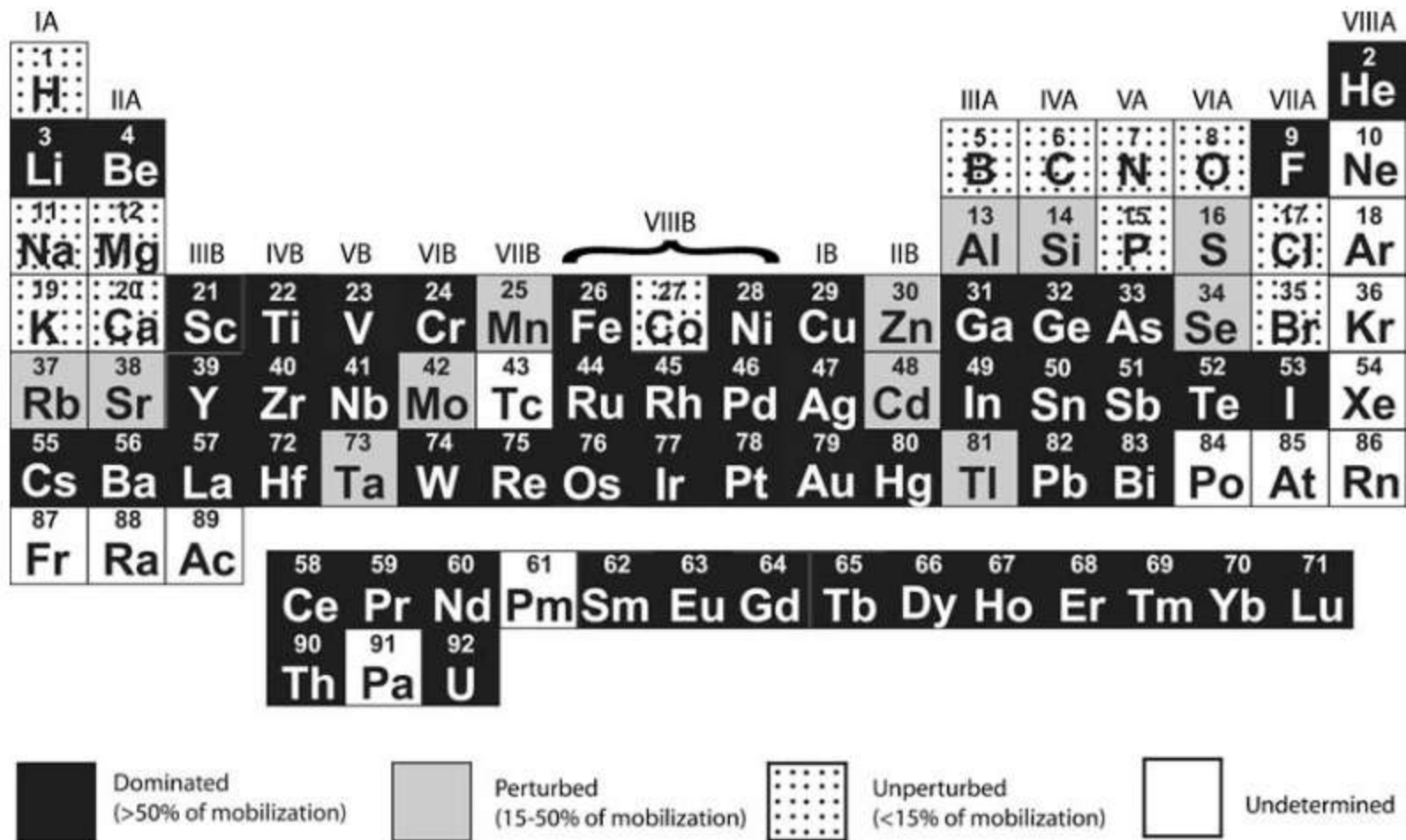


Figure 5 A periodic chart of the relative anthropogenic dominance of the mobilization flows of the elements. Unfilled boxes indicate elements for which dominance is undetermined.

Természeti és mesterséges mobilizálódás térbeli eloszlása (Rauch, 2010)

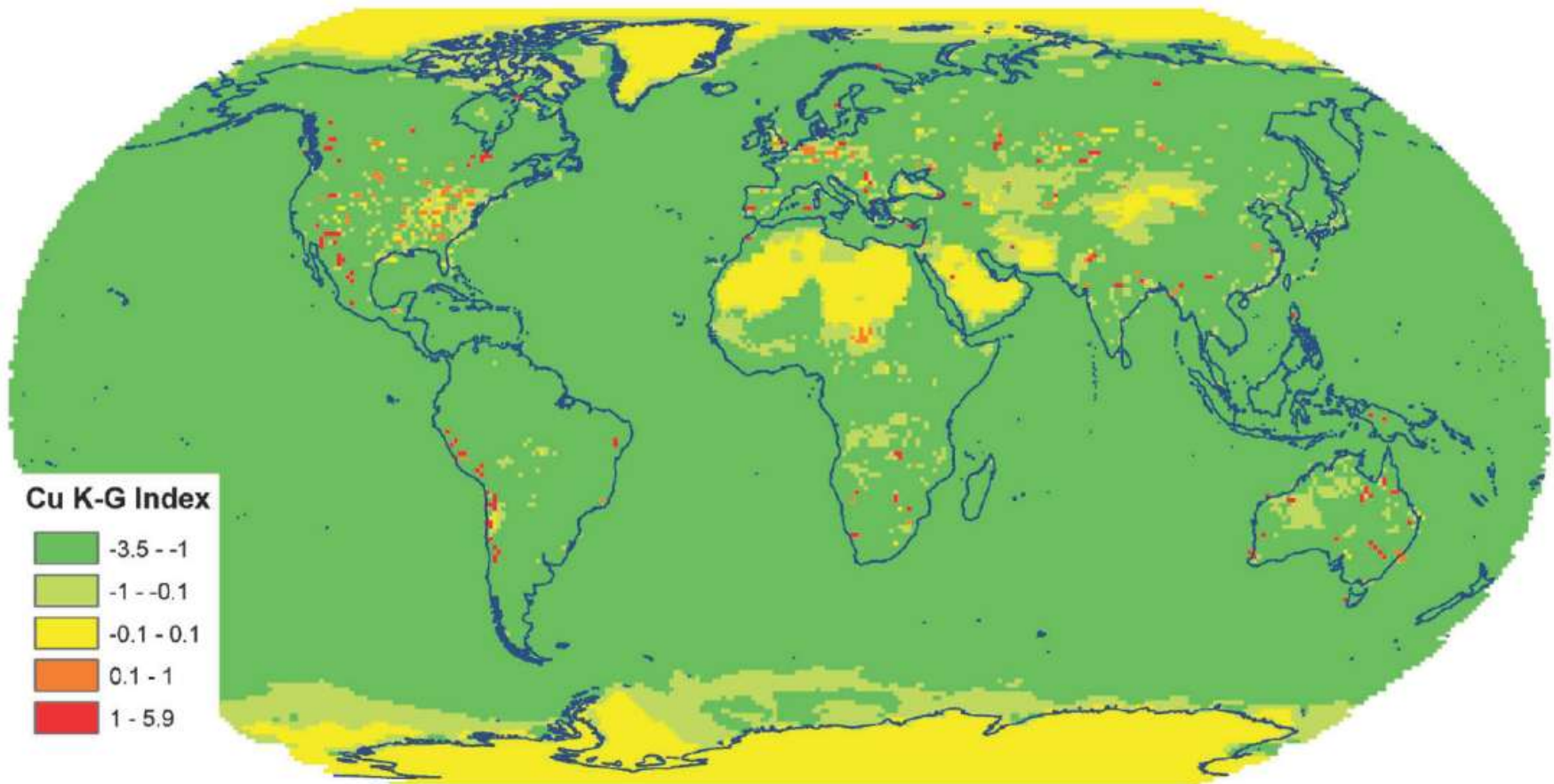
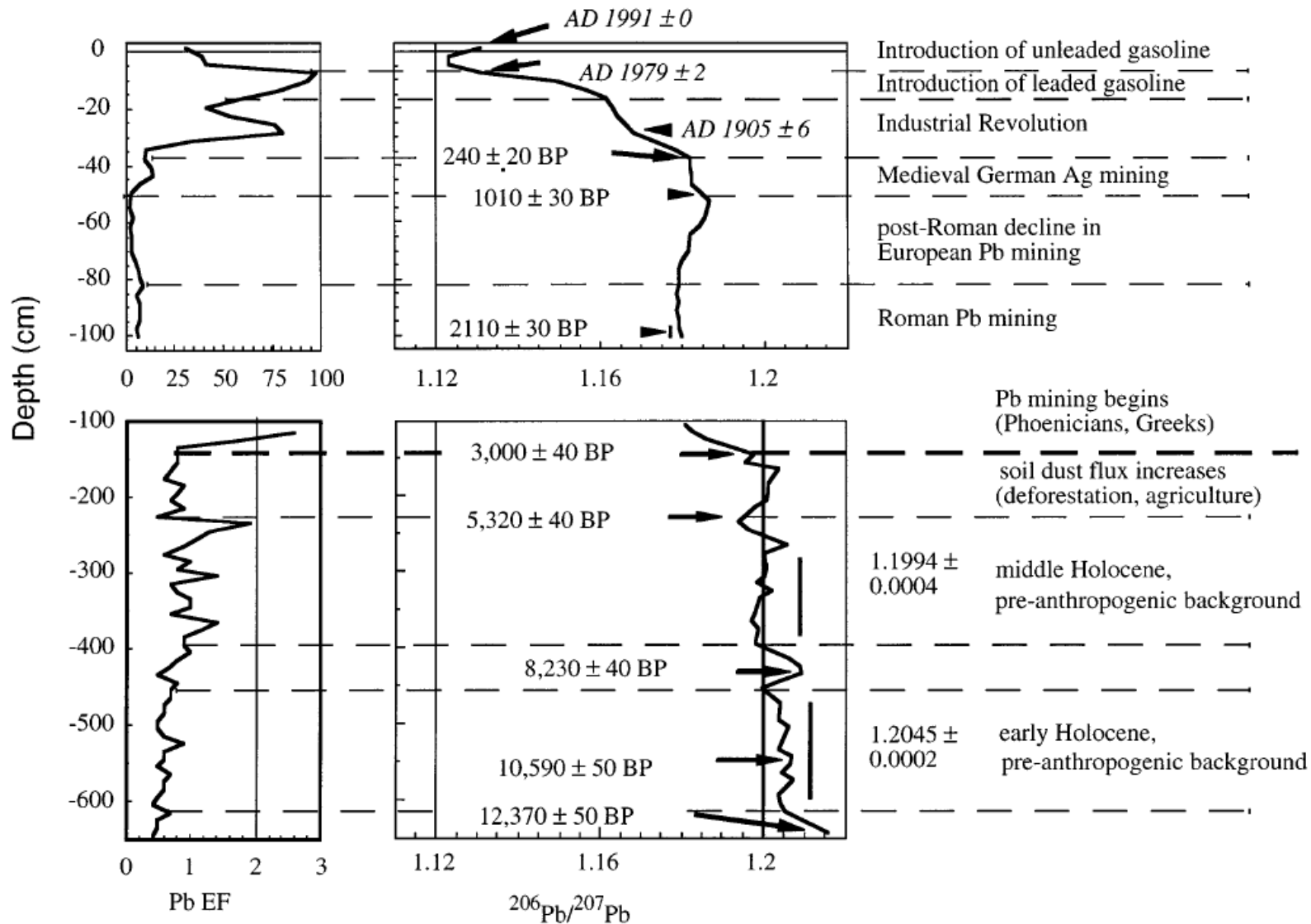


FIGURE 5. Global map at $1^\circ \times 1^\circ$ of the Klee–Graedel Index for copper for the year 2000. Positive values (orange to red) indicate anthropogenic dominance and negative values (greens) indicate natural dominance. Note that the K–G Index is composed of unitless values on a log scale.

Antropogén hatás időbeli megjelenése - Az ólom dúsulása egy Jura hegységi tőzeglápban (Shotyk et al., 1998)



Pb ores dominate

Soil dust dominates

Olvasnivaló az érdeklődőknek:

Pais I.: A mikroelemek fontossága az életben. KÉE EK, Budapest, 1989

Kádár I.: A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése kémiai elemekkel Magyarországon. KTM & MTA TAKI, Budapest, 1995

Prokisch J.: Vigyázat, mérreg! Dr. Aliment Kft., Debrecen, 2010

Adriano DC.: Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2001

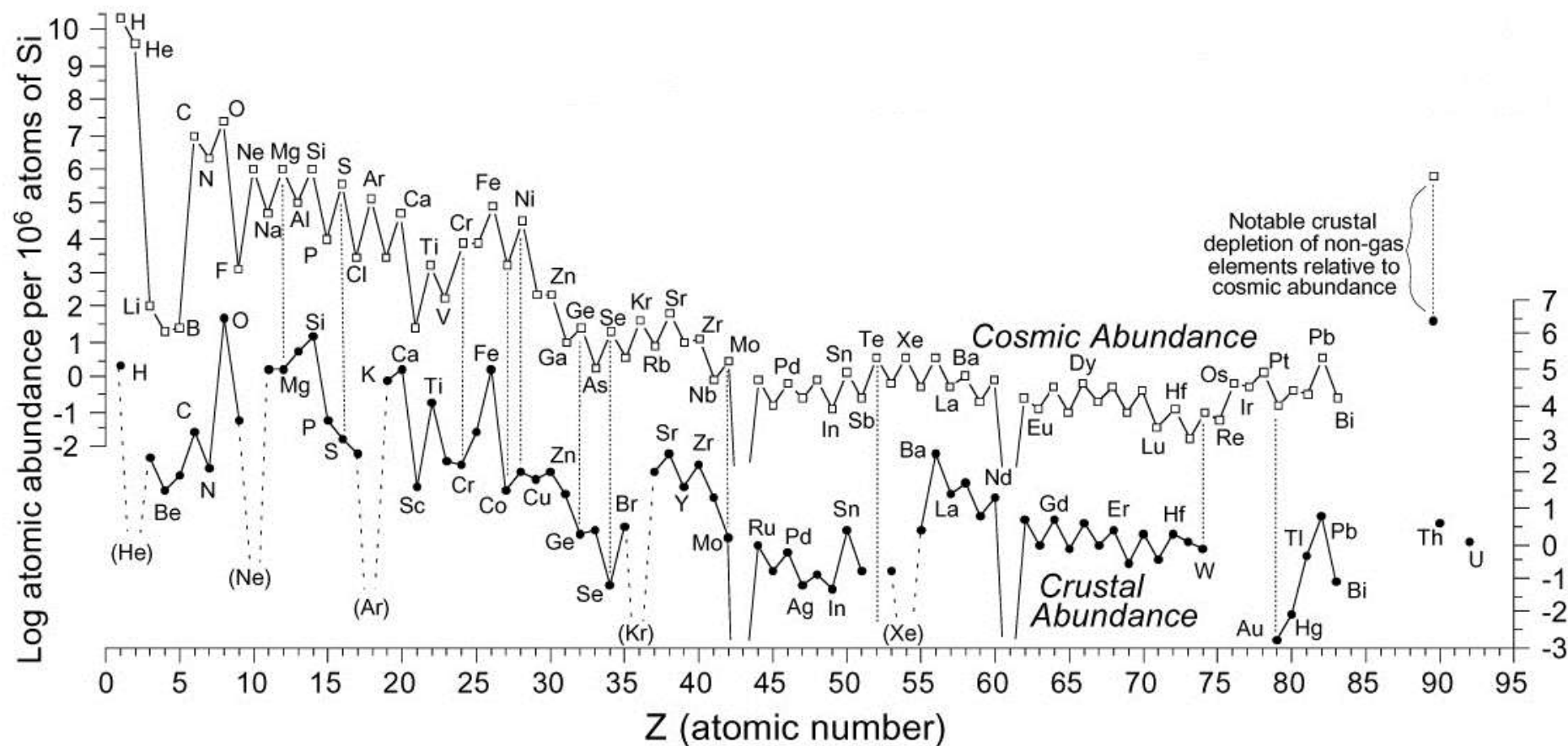
Siegel F.: Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2002

Bradl H.: Heavy metals in the environment: Origin, interaction and remediation. Elsevier, 2005

Potenciálisan toxikus elemek környezetgeokémiája

Természetes előfordulás, források, szennyezések
elkülönítése

Kémiai elemek gyakorisága



Cosmic abundances are from Ahrens, L.H., 1965, *Distribution of the Elements in our Planet*: New York, McGraw-Hill, 110 p.;
 Crustal abundances are from Krauskopf, K.B., 1979, *Introduction to Geochemistry* (2nd edn.): New York, McGraw Hill, 617 p.

Nehézfémek mennyisége a különböző földtani képződményekben (mg/kg)

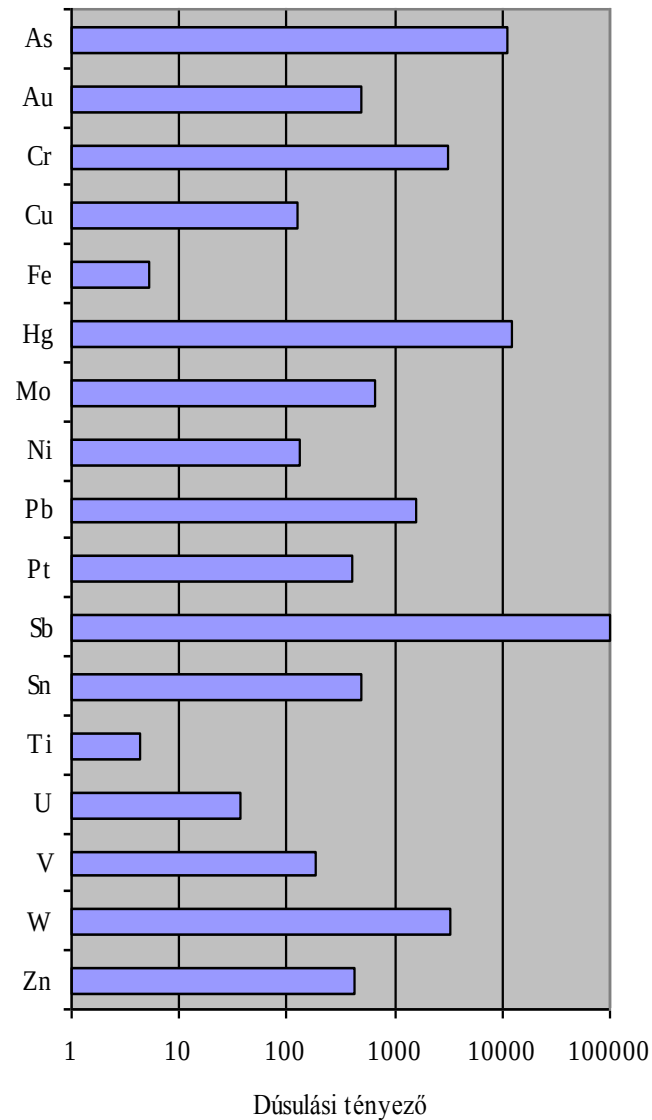
	Felső kéreg	Műrevaló érc	Bázisos magmás	Savanyú magmás	Agyagos üledékes	Homokos üledékes	Meszes üledékes	Talaj	Növény (kritikus)
As	4,8	20 000	0,3-16	0,2-14	0,1-15	0,6-10	0,1-8	0,1-70	-
Cd	0,09	-	0-0,2	0,003-0,18	0-11	0,001-0,1	0,001-0,1	0,01-3	5-10
Cr	92	320 000	1000-3400	2-90	30-590	5-50	2-25	1-1100	1-2
Co	17	-	90-270	1-15	5-25	0,1-0,8	0,01-0,5	0,1-70	10-20
Cu	28	7 000	2-100	4-30	18-120	0,5-5	0,1-10	1-140	15-20
Pb	17	20 000	2-5	6-30	16-50	0,1-31	0,1-15	1,5-170	-
Hg	0,05	1 000	0,004-0,5	0,005-0,4	0,005-0,5	0,001-0,3	0,01-0,22	0,008-1,1	0,5-1
Ni	47	10 000	270-3600	2-20	20-250	0,1-4	0,1-35	0,2-450	20-30
Sn	2,1	1 000	-	-	-	-	-	-	-
Zn	67	30 000	40-240	5-140	18-180	2-41	5-45	3-770	150-200

A fontosabb kőzetalkotó ásványokban előforduló nyomelemek (Bradl 2005 nyomán)

Ásvány	Képlet	Nyomelem
olivin	$(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo
hornblende	$\text{NaCa}_2(\text{Mg,Fe})_5[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2]$	Ni, Co, Mn, Se, Li, V, Zn, Cu, Ga
augit	$(\text{Ca,Na})_7\text{Fe}^{2+}\text{Mg}_6(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Ti})_2[\text{Si}_{14}\text{Al}_2\text{O}_{48}]$	Ni, Co, Mn, Se, Li, V, Zn, Pb, Cu, Ga
biotit	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	Rb, Ba, Ni, Co, Mn, Se, Li, V, Zn, Cu, Ga
apatit	$\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$	ritkaföldfémek, Pb, Sr
anortit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Sr, Cu, Ga, Mn
albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Cu, Ga
gránát	$(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Mn,Ca})_3(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Cr})_3[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$	Mn, Cr, Ga
ortoklász	KAlSi_3O_8	Rb, Ga, Sr, Cu
muszkovit	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2]$	F, Rb, Ba, Sr, Cu, Ga, V
titanit	$\text{CaTi}[\text{SiO}_5]$	ritkaföldfémek, V, Sn
ilmenit	FeTiO_3	Co, Ni, Cu, V
magnetit	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$	Zn, Co, Ni, Cu, V
turmalin	$\text{Na}(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Mn,Li,Al})_3\text{Al}_6[(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3.\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	Li, F, Ga
cirkon	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	Hf, U
kvarc	SiO_2	-

Néhány elem dúsulása a műrevaló érctelepeken

	Clark-érték %	Műrevalóság %
As	0.00018	2
Au	0.0000004	0.0002
Cr	0.01	32
Cu	0.0055	0.7
Fe	5.63	30
Hg	0.000008	0.1
Mo	0.00015	0.1
Ni	0.0075	1
Pb	0.00125	2
Pt	0.0000005	0.0002
Sb	0.00002	2
Sn	0.0002	0.1
Ti	0.57	2.5
U	0.00027	0.01
V	0.0135	2.5
W	0.00015	0.5
Zn	0.007	3



Nyomelemek néhány fontosabb ércásványban

Ércásvány	Képlet	Nyomelem
antimonit	Sb_2S_3	As, Ag, Au
arzenopirit	FeAsS	Co, Fe, Os, Ru, Ir
auripigment	As_2S_3	Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hg, Sc, Tb, Th, U, Zn
cinnabarit	HgS	As, Zn, V, Sn, Mn, Cd
enargit	Cu_3AsS_4	Sb, Zn, Pb, Ag
galenit	PbS	Ag, Cu, Zn, Ge, Bi, Fe, As, Sb, Mo
goethit	FeO(OH)	Mn, Co, Ni, Zn, Pb
greenockit	CdS	In
hematit	Fe_2O_3	Ti, Mg
kalkopirit	CuFeS_2	Au, Ag, Zn, Sn
kassziterit	SnO_2	Fe, Ta, Nb, W, Mn, Zn, Ge, Zr, Ga, Be, Hf, In, V
koblatin	CoAsS	Fe
kromit	FeCr_2O_4	Mn, Zn, Ti
magnetit	FeFe_2O_4	Mg, Mn, Ni, Zn, Ti, Al, V, Cr
molibdenit	MoS_2	Re
nikkelin	NiAs	Fe, Co, S
pentlandit	$(\text{Fe, Ni})_8\text{S}_9$	Co
pirit	FeS_2	Ni, Co, Cu, Zn, Ag, Au, Tl, As, Se
pirrhotin	FeS	Ni, Pt, Pd
realgár	As_2S_2	Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hg, Sc, Tb, Th, U, Zn
szfalerit	ZnS	Fe, Mn, Cd, Ba, In, Tl, Hg, Cu, Sn

Fig. 1. Major and trace elements in groundwater and their significance in terms of health. Concentrations shown are those typical of dilute oxygenated groundwater at pH 7. Elements outlined are those considered to be essential (or probably essential) for health. Those elements which have guideline or statutory limits set by the CEC or WHO (see Tables 1, 2) are indicated.

Nehézfémek az atmoszférában



Table 1. Global lead emission from natural and anthropogenic sources (from Nriagu and Pacyna 1988; Nriagu 1989)

Source		Production (in 1000 tons per year)
Natural	Windborne soil particles	0.3–7.5
	Seasalt spray	0–2.8
	Volcanoes	0.5–6.0
	Wild forest fires	0.1–3.8
	Biogenic processes	0–3.4
	Total	0.9–23.5
Anthropogenic	Fuel combustion	
	Coal	1.8–14.6
	Oil	0.9–3.9
	Gasoline	248
	Wood	1.2–3.0
	Nonferrous metal industry	
	Primary	30.0–68.2
	Secondary	0.1–1.4
	Other industries and use	5.1–33.8
	Waste incineration	1.6–3.1
	Total	288.7–376.0



Antropogén hozzájárulás mértéke a globális fémemisszióhoz (Nriagu, 1989)

27. táblázat

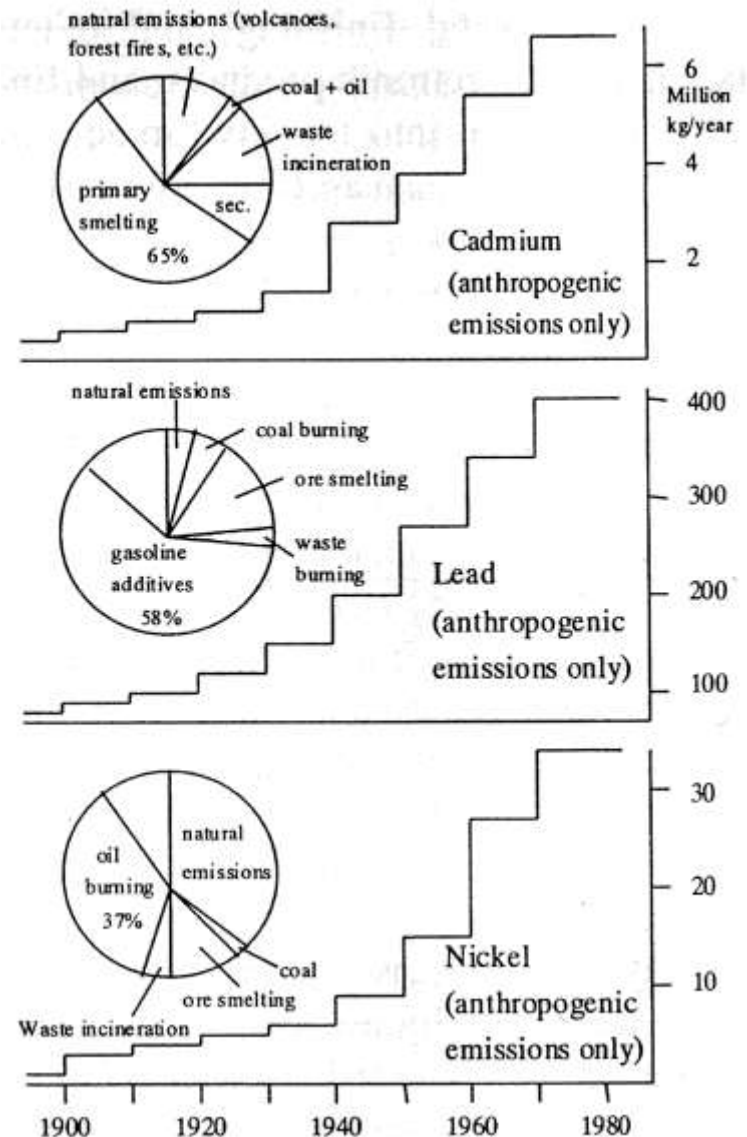
Antropogén és természetes forrásokból légkörbe jutott mikroelemek mennyisége a Földön 1983-ban Nriagu (1989) becslése nyomán (1000 t/év)

Elem jele	Antropogén Médian	Természetes Médian	Össz. emisszió Médian	Antropogén %-ban
Mo	3.3	3.0	6.3	52
Sb	3.5	2.4	5.9	59
Hg	3.6	2.5	6.1	59
Se	6.3	9.3	15.6	42
Cd	7.6	1.3	8.9	85
As	19	12	31	61
Cr	30	44	74	41
Cu	35	28	63	56
Mn	38	317	355	11
Ni	56	30	86	65
V	86	28	114	75
Zn	132	45	177	66
Pb	332	12	344	96

Elem	Min/Max	Min/Max	Min/Max	Természetes %-a
Mo	0.8 - 5.4	0.1 - 5.8	0.9 - 11	48
Sb	1.5 - 5.5	0.1 - 4.7	1.6 - 10	41
Hg	0.9 - 6.2	0.1 - 4.9	1.0 - 11	41
Se	3.0 - 9.7	0.7 - 1.8	2.5 - 24	48
Cd	3.1 - 12	0.2 - 2.6	3.2 - 15	15
As	12 - 26	0.9 - 23	13 - 49	39
Cr	7 - 54	4.5 - 83	12 - 137	59
Cu	20 - 51	2.3 - 54	22 - 105	44
Mn	11 - 66	52 - 582	63 - 648	89
Ni	24 - 87	3 - 57	27 - 144	35
V	30 - 142	2 - 54	32 - 220	25
Zn	70 - 194	4 - 86	74 - 280	34
Pb	289 - 376	1 - 23	290 - 399	4

Természetes: Óceánok és a talaj alapvetően

Antropogén: Kohászat, tüzelés, közlekedés döntően



Antropogén szennyező források: a mezőgazdaság

Nehézfémek mobilizációja redukzív üledékek kihelyezése esetén (Cappuyns et al., 2006)

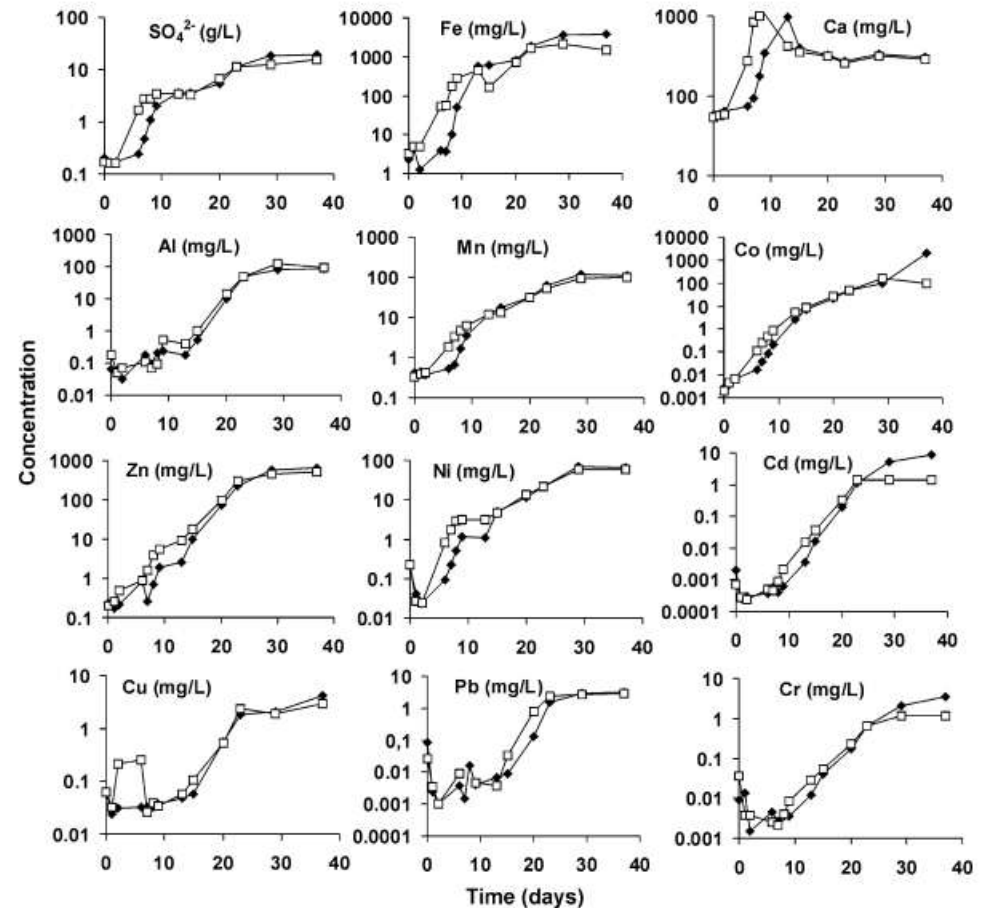
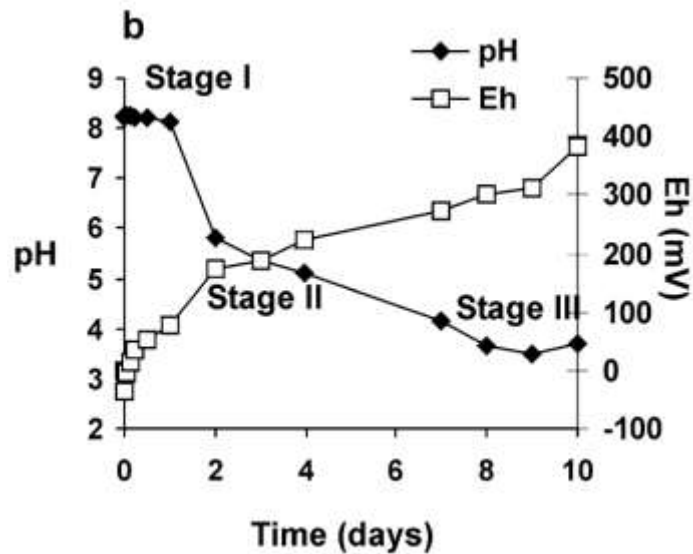
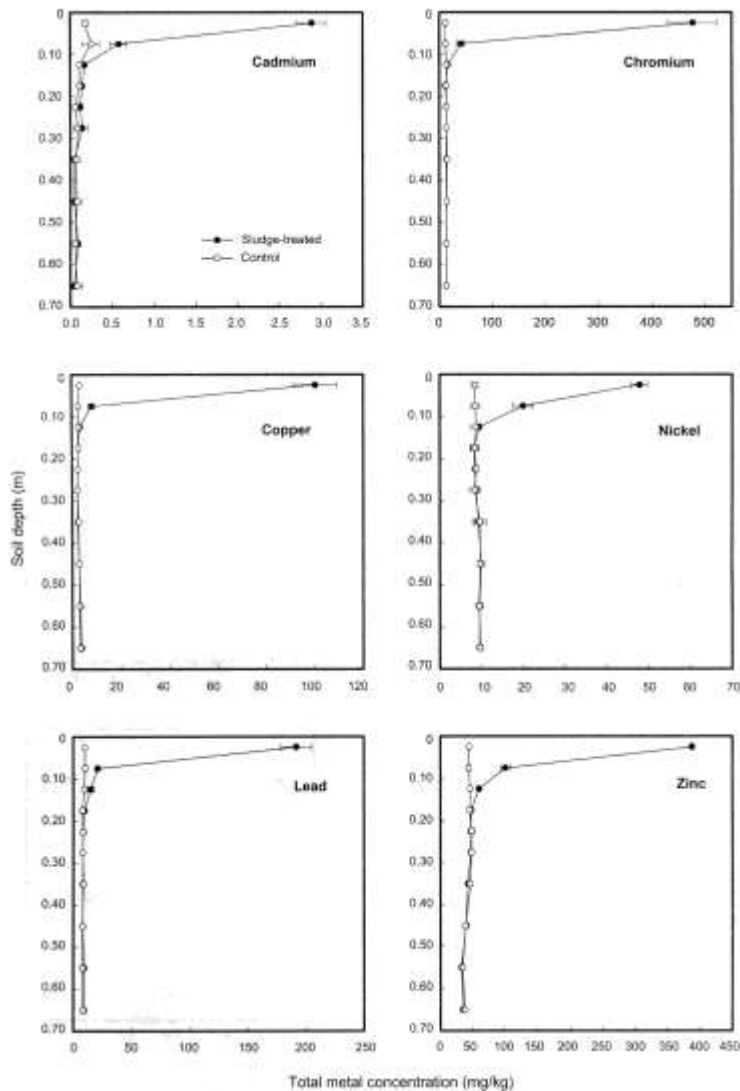


Figure 2. Evolution of concentrations of major and trace elements in the porewater during simulated land-disposal of sediment KB, at 2 cm (open symbols) and 10 cm (closed symbols) from the sediment surface.

Antropogén szennyező források: a mezőgazdaság

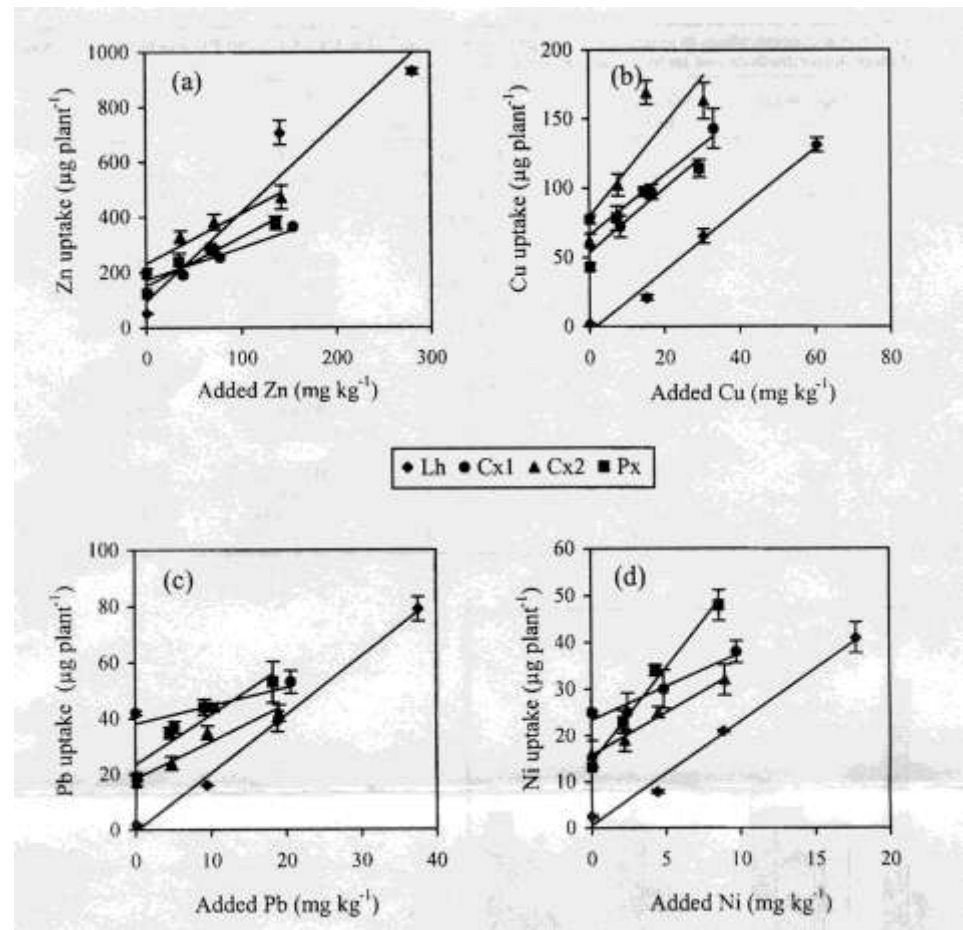
Nehézfémek dúsulása szennyvíziszappal kezelt talajokban

(McLaren et al., 2005)



Nehézfémek felvehetősége szennyvíziszappal kezelt talajokban

(Morera et al, 2002)



Antropogén szennyező források: a mezőgazdaság

Nehézfémek az állati hulladékokban (Adriano, 1986)

APPENDIX TABLE 1.9. Concentrations (ppm) of trace elements in animal wastes.

Waste	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	V	Zn
Feedlot diet ^{a-1}	0.10	—	18	<0.03	0.05	0.10	0.75	3.0	<0.01	17	<2.5	—	0.36	<0.08	0.19	<0.8	8.1	0.57	20
Cattle manure (low fiber diet) ^{a-2}	0.88	—	105	<0.03	0.28	1.7	20	24	0.05	117	30	—	2.1	<0.08	0.35	4.7	55	3.2	115
Cattle manure (high fiber diet) ^{a-3}	2.2	—	305	<0.03	0.24	2.2	31	21	<0.03	161	49	—	3.3	<0.08	0.32	7.4	129	8.0	86
Processed cattle waste pellets ^{a-4}	0.60	—	70	<0.03	0.14	1.1	5	19	<0.09	100	16	—	3.3	<0.08	0.36	3.7	50	3.0	77
Poultry waste with litter ^{a-5}	0.57	—	54	<0.03	0.42	2.0	6	31	0.06	166	5.0	—	2.1	<0.08	0.38	2.0	12	3.9	155
Poultry waste without litter ^{a-6}	0.66	—	57	<0.03	0.58	1.2	5	20	<0.04	242	7.2	—	3.4	0.10	0.66	4.1	27	4.3	158
Poultry waste ^b	—	—	—	—	—	5.0	10	4.4	—	187	42	—	90?	—	—	—	—	—	36
Swine waste ^b	—	—	—	—	—	11.0	14	13	—	168	34	—	168?	—	—	—	—	—	198
Farmyard manure ^b	—	—	—	—	—	11.0	12	2.8	—	69	21	—	120?	—	—	—	—	—	15
Cow manure ^c	4.0	24	268	—	0.8	5.9	56	62	0.2	286	14	29	16	0.5	2.4	3.8	2,800?	43	71

Sources: ^a Capar et al (1978)

¹ Typical feedlot diet = 70% corn, 3% hay, 5% beet pulp, 20% corn silage, and 2% mineral supplement.

² From feedlot heifers fed 59% corn, 2% alfalfa hay, 3% molasses, 33% corn silage, and 3% mineral supplement.

³ From feedlot heifers fed 24% corn, 29% alfalfa hay, 3% molasses, 41% corn silage, and 3% mineral supplement.

⁴ A commercial high-protein feedlot animal waste product similar to item 3 pelletized.

⁵ Includes wood shavings; used layer ration.

⁶ Arora et al (1975); high Pb results may be due to contamination of samples.

^c Furr et al (1976).

Antropogén szennyező források: a mezőgazdaság

A mezőgazdaságban alkalmazott műtrágyák nehézfém tartalma (Adriano, 1986)

APPENDIX TABLE 1.3. Concentrations (ppm) of trace elements in fertilizers.

Fertilizer	Zn	Cu	Mn	B	Mo	Co	Cr	Ni	Pb	V	Cd
Diammonium phosphate (20-48-0) ^a :											
Reagent grade	1.0	1.6	0.6	—	—	—	0.2	1.1	0.5	0.3	0.9
Idaho phosphate rock	715	2.7	195	—	—	—	485	64	4.4	1,600	50
North Carolina phosphate rock	285	1.0	93	—	—	—	195	38	4.7	90	30
Rock phosphate ^b	187	32	975	72	555	109	184	—	962	—	—
Single superphosphate (0-16-0) ^b	165	15	890	132	335	77	87	—	488	—	—
Triple superphosphate (0-45-0) ^b	418	49	75	212	270	47	392	—	238	—	—
Diammonium phosphate ^b	112	7.2	307	396	75	16	80	—	195	—	—
Fluid fertilizer (10-15-0) ^a :											
Idaho phosphate rock	673	1.1	125	—	—	—	344	8.0	9.0	1,150	44
North Carolina phosphate rock	500	1.4	25	—	—	—	175	35	5.2	52	17
Urea (45-0-0) ^b	4.0	0.6	0.5	1.0	5.3	—	6.3	—	—	—	—
Calcium ammonium nitrate (25-0-0) ^b	7.6	2.8	25	9.0	56	6.6	8.5	—	116	—	—
Ammonium sulfate (21-0-0) ^b	11	0.8	3.5	—	6.0	24	4.0	—	—	—	—
Muriate of potash (0-0-60) ^b	10	3.1	3.5	16	26	22	13	—	117	—	—
N-P-K mixture (12-12-12) ^b	88	18	132	61	200	51	116	—	444	—	—
Superphosphate from apatite ^c	—	—	—	—	10	—	20	5	—	5	—

Sources: ^a Mortvedt and Giordano (1977); ^b Arora et al (1975); ^c Ermolenko (1972)

A műtrágyázás mértéke és a nehézfém-felhalmozódás közti összefüggés

(Nzigubeha and Smolders, 2008)

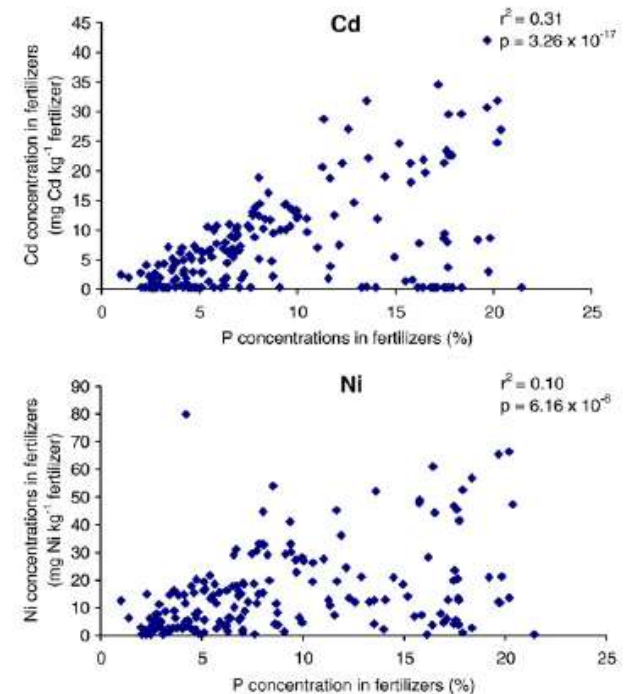


Fig. 2– Trace metal concentrations in fertilizers are correlated with the P concentration. Similar significant correlations ($p < 0.05$) were found for Cr, As and Zn.

Antropogén szennyező források: a mezőgazdaság

Nehézfémek a növényvédő-szerekben (in Bradl, 2005)

Table 7

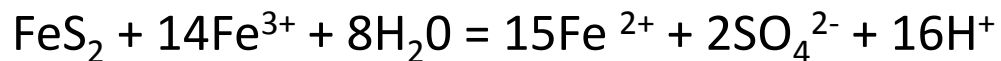
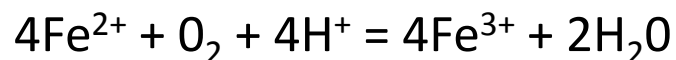
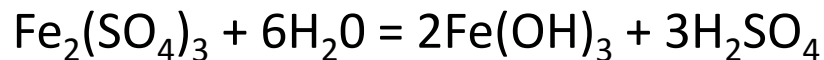
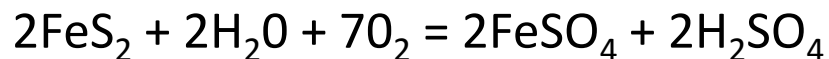
Pesticide-containing metals recommended in Ontario, Canada, from period 1892-1975

Chemical	Metal composition of product	Period of recommendation	Crops
Insecticides			
Copper aceto-arsenite (Paris green)	2.3 % As, 39 % Cu	1895-1920 1895-1957	Apples, cherries Vegetables, small fruit
Calcium arsenate	0.8 – 26 % As	1910-1953	Fruit, vegetables
Lead arsenate	4.2 – 9.1 % As	1910-1975	Apples
	11-26 % Pb	1910-1971	Cherries
Mercuric chloride	6 % Hg	1932-1954	Cruciferous crops
Zinc sulfate	20-30 % Zn	1939-1955	Peaches
Fungicides			
Copper sulfate-calcium salts	4-6 % Cu	1892-1975	Fruit and vegetables
Fixed copper salts	2-56 % Cu	1940-1975	Fruit and vegetables
Maneb	1-17 %	1947-1975	Fruit and vegetables
Mancozeb	16 % Mn, 2 % Zn	1966-1975	Fruit and vegetables
Methyl and phenyl mercuric salts	0.6-6 % Hg	1932-1972	Seed treatment
Phenyl mercuric acetate	6 % Hg	1954-1973	Apples
Zineb and ziram	1-18 % Zn	1957-1975	Vegetables
Topkiller			
Calcium arsenite	30 % As	1930-1972	Vegetables
Sodium arsenite	26 % As	1920-1972	Vegetables

Modified after Ref. 2.

Antropogén szennyező források: a bányászat

Acid Mine Drainage



Thiobacillus ferrooxidans



Antropogén szennyező források: a bányászat

Az ibériai pirit öv AMD jellemzői (Espana et al., 2005):

- Ferrovasas/anoxikus: pH = 1,4-4; Eh = 400-640 mV; DO = 0-20% sat.; Fe(II)/Fe_t = 0,5-1
- Ferrivasas/szuboxidikus: pH = 2-3,5; Eh = 640-800 mV; DO: 50-100% sat.; Fe(II)/Fe_t = 0,1-0,5
- Alumíniumos: pH = 4-5,7; Eh < 500 mV; DO = 100% sat.; Fe (III) = 0 mg/L

Kémiai összetétel:

SO ₄ ²⁻ = 0,33-43,85 g/L	Cd = 0-8238 mg/L
Cl ⁻ = 0,08-16,95 g/L	Co = 60-47839 mg/L
Fe = 4-5848 mg/L	Cr = 1-1216 mg/L
Mn = 0-440 mg/L	Ni = 0-16700 mg/L
As = 1-11375 mg/L	Pb = 2-299 mg/L
Ba = 2-27 mg/L	



Antropogén szennyező források: a bányászat

A gyöngyösoroszi Toka-patak
nehézfém-szennyezés csökkenése a
pataktól távolodva (Horváth és Gruiz, 1996)

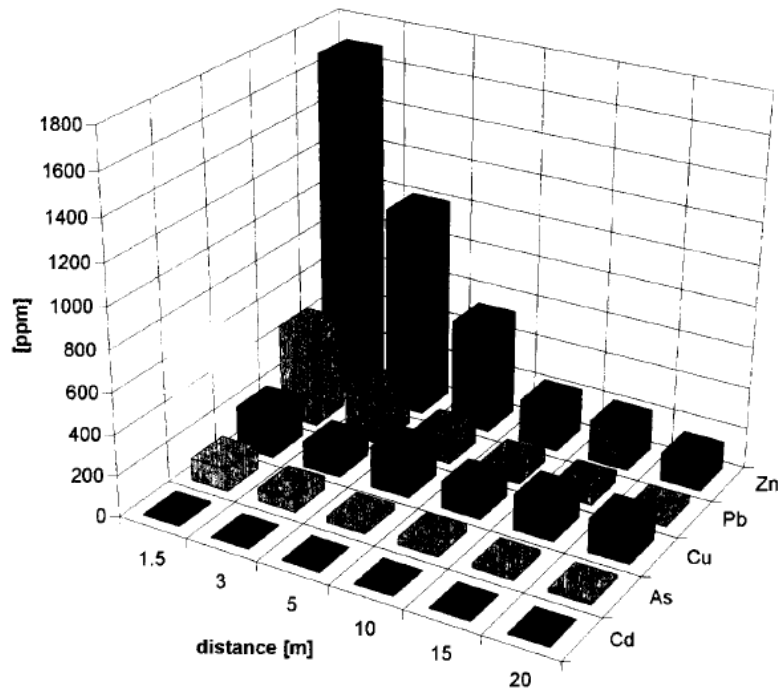


Fig. 5. Heavy metal content (mg/kg dry wt.) plotted against the distance from the stream.

A gyöngyösoroszi Toka-patak
nehézfém-szennyezése és a „sárga
homok” közti összefüggés (Ódor et al., 1998)

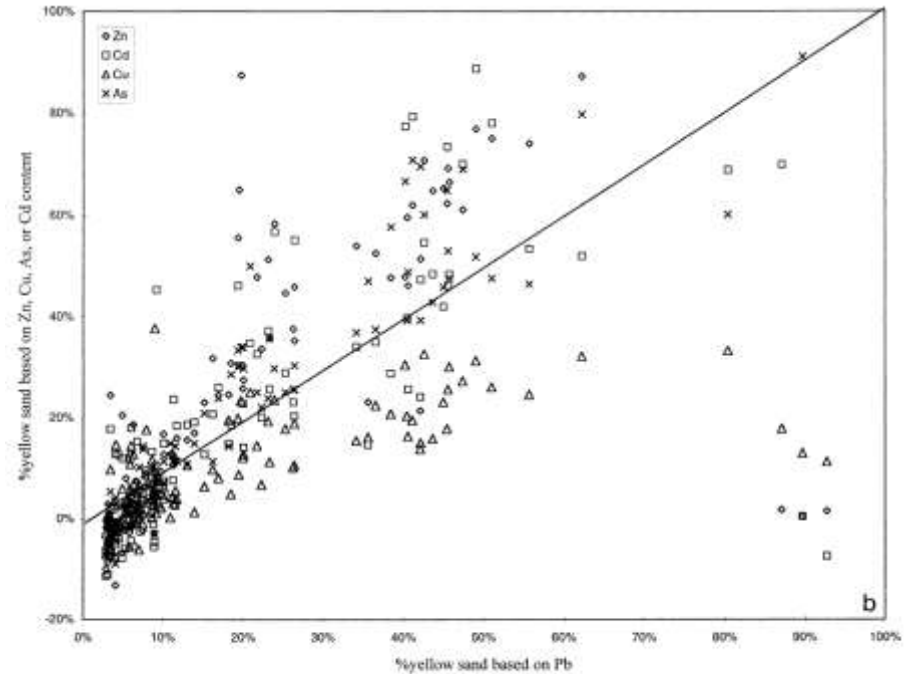


Fig. 5 (continued). (b) Percentage of yellow sand (% y.s.) in soil samples collected along the flood plain. The x-axis shows the % y.s. based on Pb content, the y-axis shows the average % y.s. calculated based on contents of Zn, Cu, Cd, and As.

Antropogén szennyező források: a kohászat

Kohók környékén lévő talajok nehézfémtartalma a távolság függvényében

(Adriano, 1986)

APPENDIX TABLE 1.13. Concentrations (ppm) of trace elements in surface soils impacted by smelters.

Pb smelter ^a								Cu and Ni smelter ^b								
Distance from smelter, km	Cd	Sb	Ag	Pb	Zn	Se	As	Distance from smelter, km	Cu	Ni	Co	Zn	Ag	Pb	Mn	V
0.4	83	155	30	7,900	13,000	4.6	100	1.1	2,892	5,104	199	96	7.9	82	255	103
1.1	25	5	9.3	3,200	870	0.76	49	1.6	2,416	1,851	80	65	3.5	53	202	63
2.4	—	32	6.0	1,700	970	—	69	2.2	2,418	2,337	92	82	7.8	58	174	115
3.2	32	260	31	6,700	1,400	5.1	94	2.9	1,657	1,202	41	50	3.3	48	143	25
3.7	—	28	2.7	2,000	200	—	24	7.4	1,371	1,771	46	87	2.9	46	299	165
5.3	18	18	2.8	1,000	940	—	36	10.4	287	282	54	72	2.3	28	364	137
8.1	—	20	3.6	300	320	—	53	13.5	233	271	42	100	4.3	23	602	151
12.6	—	20	3.7	890	804	—	24	19.3	184	306	24	61	ND ^c	28	264	55
19.0	—	40	10	2,200	3,000	—	37	24.1	45	101	18	46	5.5	19	207	33
								32.1	46	35	16	55	1.9	26	195	96
								38.6	2	39	29	62	ND	28	192	169
								49.8	26	35	22	83	1.0	20	168	23

Sources:

^a In Kellogg, Idaho. Samples (0–2 cm surface soil) were not taken on a transect (Ragaini et al, 1977).

^b In Sudbury Basin in Ontario, Canada. Samples (top 10 cm soil) were taken along a transect from smelter (Hutchinson and Whitby, 1974).

^c Not detectable.

Antropogén szennyező források: a kohászat

1.22. táblázat.

A kiskertek talajának nehézfém-szennyezettsége a Metallochemia nagytétényi gyárának körzetében (SZABÓ, 1991)

Mintavételi hely száma	Mintavétel mélysége cm	Elhelyezkedés a 0 ponthoz képest		Összes					
		Égtáj	Távolság,m	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni
				mg/kg					
1	0-10	É-ÉK	1300	112	1,5	100	122	60	44
2	0-10	ÉK	1400	61	2,6	49	106	52	44
3	0-10	É-ÉK	700	196	2,8	127	264	60	48
5	0-10	DK	500	898	3,8		755		
	10-20	DK	500	1170	3,6				
	20-40	DK	500	1130	3,1				
6	0-10	D-DK	700	404	4,0	224	493	54	43
7	0-10	D-DK	700	665	6,6	389	845	64	46
8	0-10	DNy	500	65	3,0	46	121	58	47
9	0-10	DK	800	951	5,5	284	838	60	49
10	0-10	K-DK	1600	70	2,0	22	87	52	40
19	0-10	DK	500	958	4,7		846		
	10-20	DK	500	986	4,7		841		
	20-40	DK	500	1062	4,8		843		
30	0-10	DK	500	1321	7,2	581	1244	106	50
31	0-10	K	300	1100	6,1	271	1106	50	41
Megengedhető koncentráció vályogtalajokban, mg/kg*				100	2,0	100	250	100	50

* MI-08-1735 - 1990 Műszaki irányelvek határértékei.

Antropogén szennyező források: egyéb ipari tevékenységek

Nehézfémek az erőművi pernyékben és hamukban (Bradl, 2005)

Table 8

Typical concentration of heavy metals in fly and bottom ash

Element	Fly ash		Bottom ash	
	Mean	Range	Mean	Range
Al	113,000	46,000-152,000	101,000	30,500-145,000
As	156.2	7.7-1385	7.6	<5-36.5
Ba	1880	241-10,850	1565	150-9360
Cd	11.7	6.4-16.9	<5	<5
Cr	247.3	37-651	585	<40-4710
Fe	76,000	25,000-177,000	105,000	20,200-201,000
Mn	357	44-1332	426	56-1940
Mo	43.6	7.1-236	14.4	2.8-443
Ni	141	22.8-353	216	<10-1067
Pb	170.6	21.1-2120	46.7	4.6-843
Sb	42.5	11-131	<10	<10
Se	14.0	5.5-46.9	4.1	<1.5-9.96
Sn	43.6	7.9-56.4	28.2	<9-90.2
Ti	6644	1310-10,100	5936	1540-11,300
V	271.5	<95-652	176	<50-275
Zn	449.2	27-2880	127	3.8-515

Modified after Ref. 2. The total numbers of observation were 39 for fly ash and 40 for bottom ash, respectively.

Antropogén szennyező források: egyéb ipari tevékenységek

Szénégetésből az atmoszférába kerülő elemmennyiségek (Adriano, 1986)

APPENDIX TABLE 1.11. Estimated annual US discharge of trace elements from coal combustion.^a

Element	Flows (10 ³ tonnes/year)			Annual flow as percent of weathering mobilization	Atmospheric enrichment
	Discharged slag and fly ash	Atmospheric discharge	Weathering mobilization		
As	1.72	0.029	8	21	4.9
Ba	22.7	0.13	480	4.7	1.7
Cd	0.16	0.0046	0.6	27	8.3
Co	1	0.0063	7.3	13.7	1.8
Cr	6.2	0.066	90	6.9	3.1
Cs	0.38	0.003	5.4	7	2.3
Cu	2.9	—	28	10	—
Hg	0.005	0.038	0.12	4	260
Mn	11.7	0.06	770	1.5	1.5
Mo	3.1	—	2.7	115	—
Ni	5.6	—	36	15.6	—
Pb	1.7	0.06	13	13	10.8
Sb	0.17	0.0036	5	3.4	6.1
Se	0.66	0.11	0.5	132	42
Sr	8	—	370	2.2	—
Ti	176	1.1	4,500	3.9	1.8
V	9.9	0.09	90	11	2.7
Zn	26.8	0.5	75	36	5.3

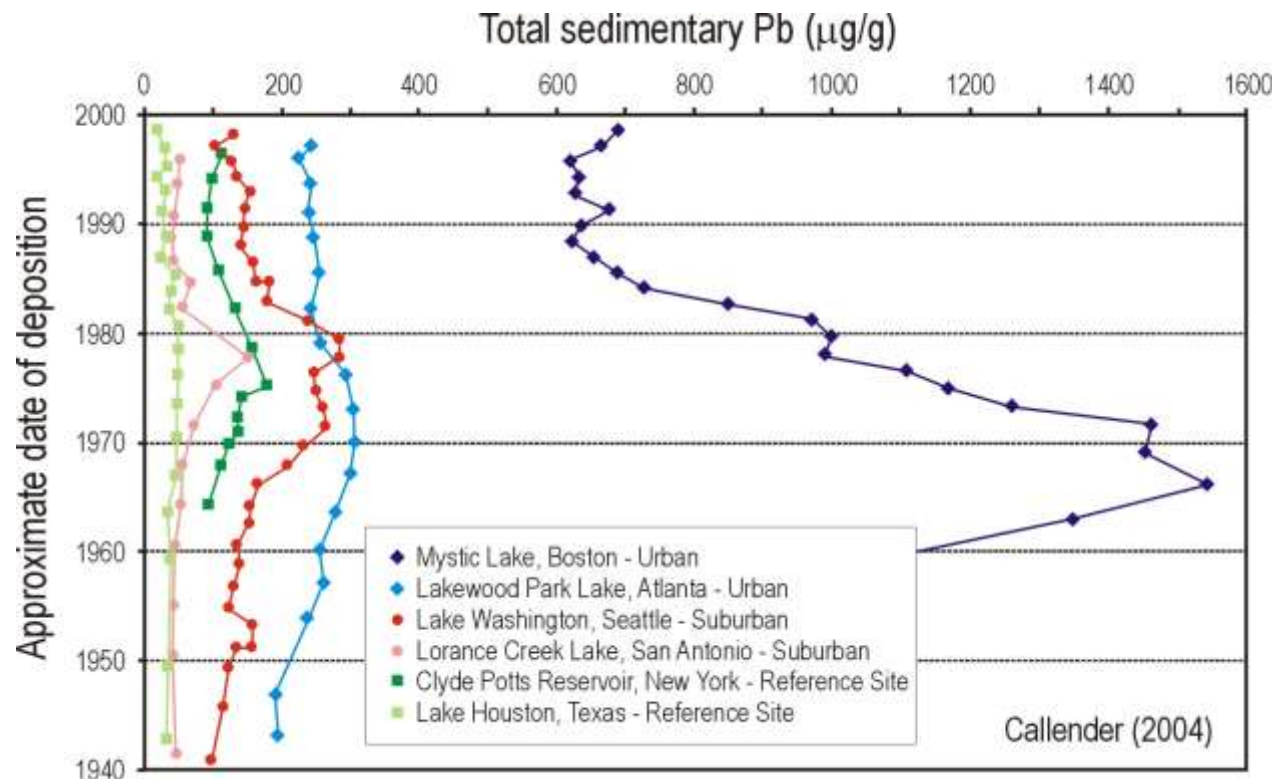
^a Source: Adapted from Klein et al, 1975, with permission of the authors.

Antropogén szennyező források: a közlekedés

Ólomkibocsátás az USA-ban (tonna/év) (USEPA, 2000)

	1970	1980	1990
Hulladékégetés	1995	1097	729
Tüzelőanyag égetés	9269	3899	454
Fémfeldolgozás	21971	2745	1968
Benzinfogyasztás	164800	58688	1086

Az ólom időbeni eloszlása USA-beli tavi üledékekben (Callender, 2004)



Antropogén szennyező források: a közlekedés

		Zn	Cu	Pb	Cd
Data from Kádár (1995)	1 m	111	11	77	0.22
	5 m	31	5	22	0.10
	10 m	33	6	22	0.11
	30 m	30	6	16	0.11
	100 m	30	6	17	0.10
Data from Póti et al. (1997)	1 m	331	15	365	0.31
	5 m	120	13	32	0.17
	15 m	35	10	21	0.15
	50 m	35	11	20	0.16
	100 m	20	11	12	0.15
Average data from Olajire and Ayodele (1997)		59.6	44	291	0.77

Növények
fémtartalma az úttól
való távolság
függvényében
(mg/kg)

Mohák ólomtartalma
Magyarországon (Ötvös et al., 2003)

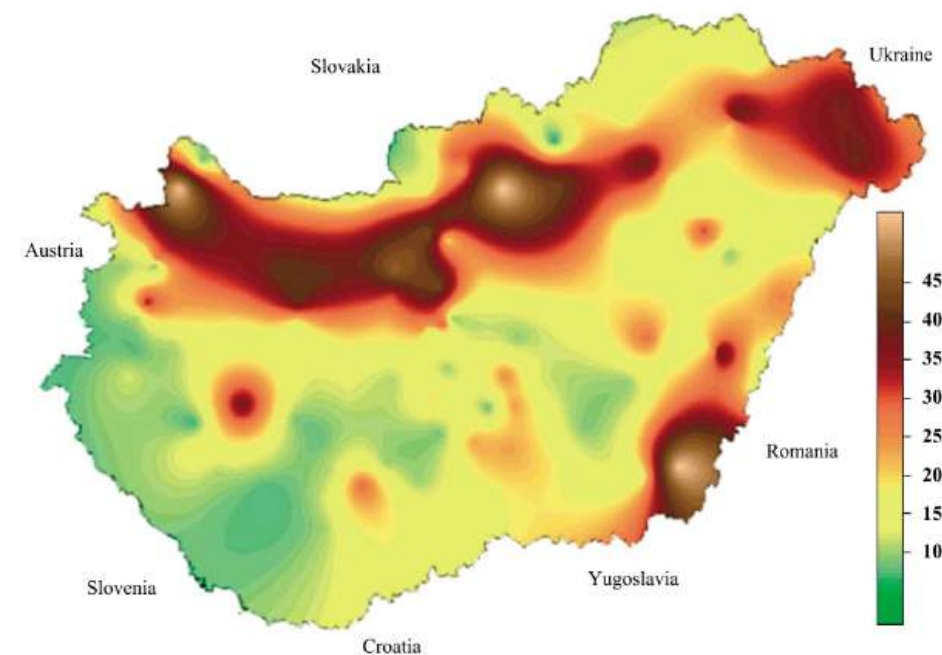
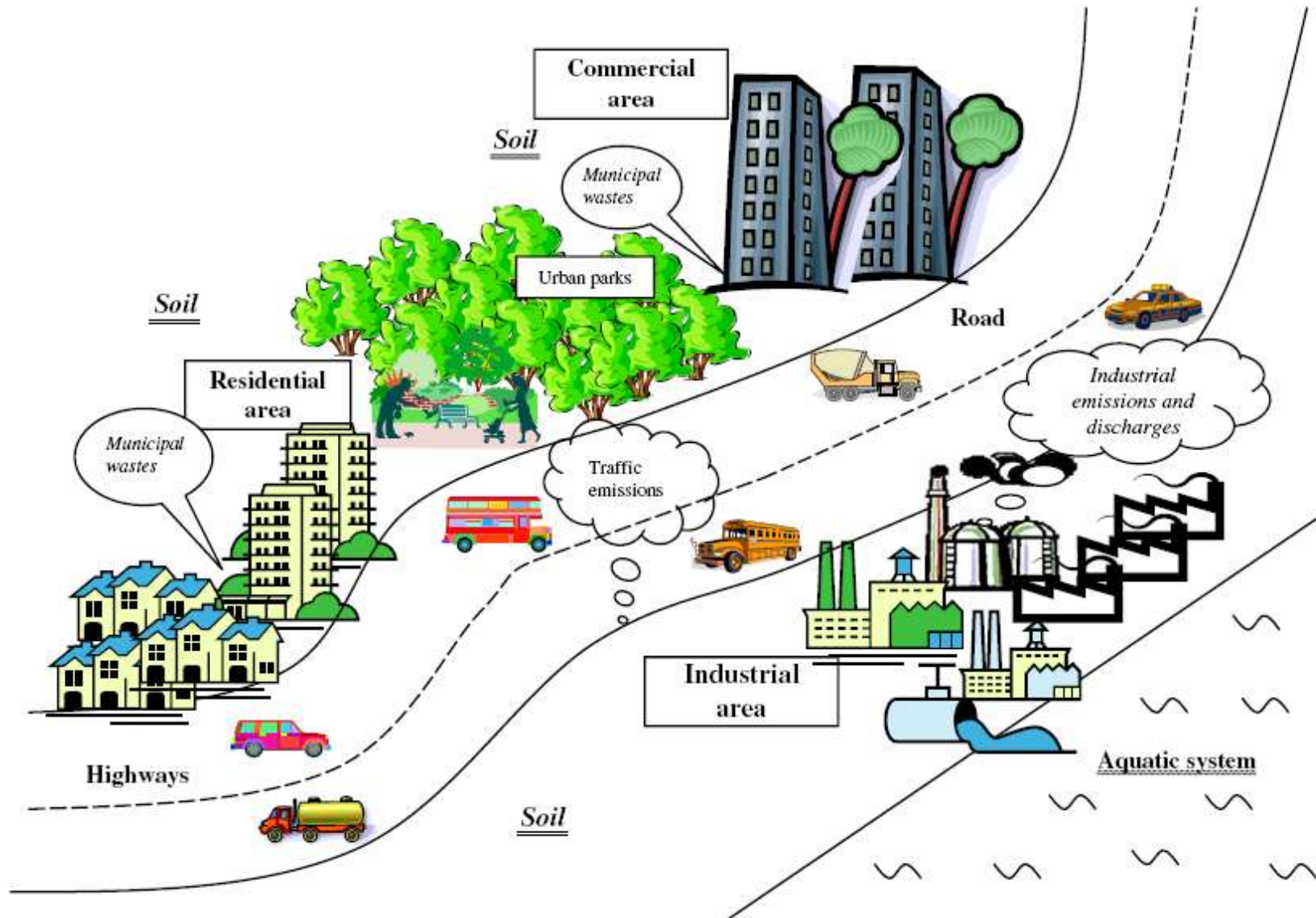


Fig. 6. Pb in mosses ($\mu\text{g g}^{-1}$ d.w.)

Városi környezet: komplex szennyezés-történet

Antropogén szennyező források a városi környezetben (Wong et al., 2006)



Városi környezet: komplex szennyezés-történet

Nehézfémek a városi talajokban: Hong Kong (Li et al., 2004)

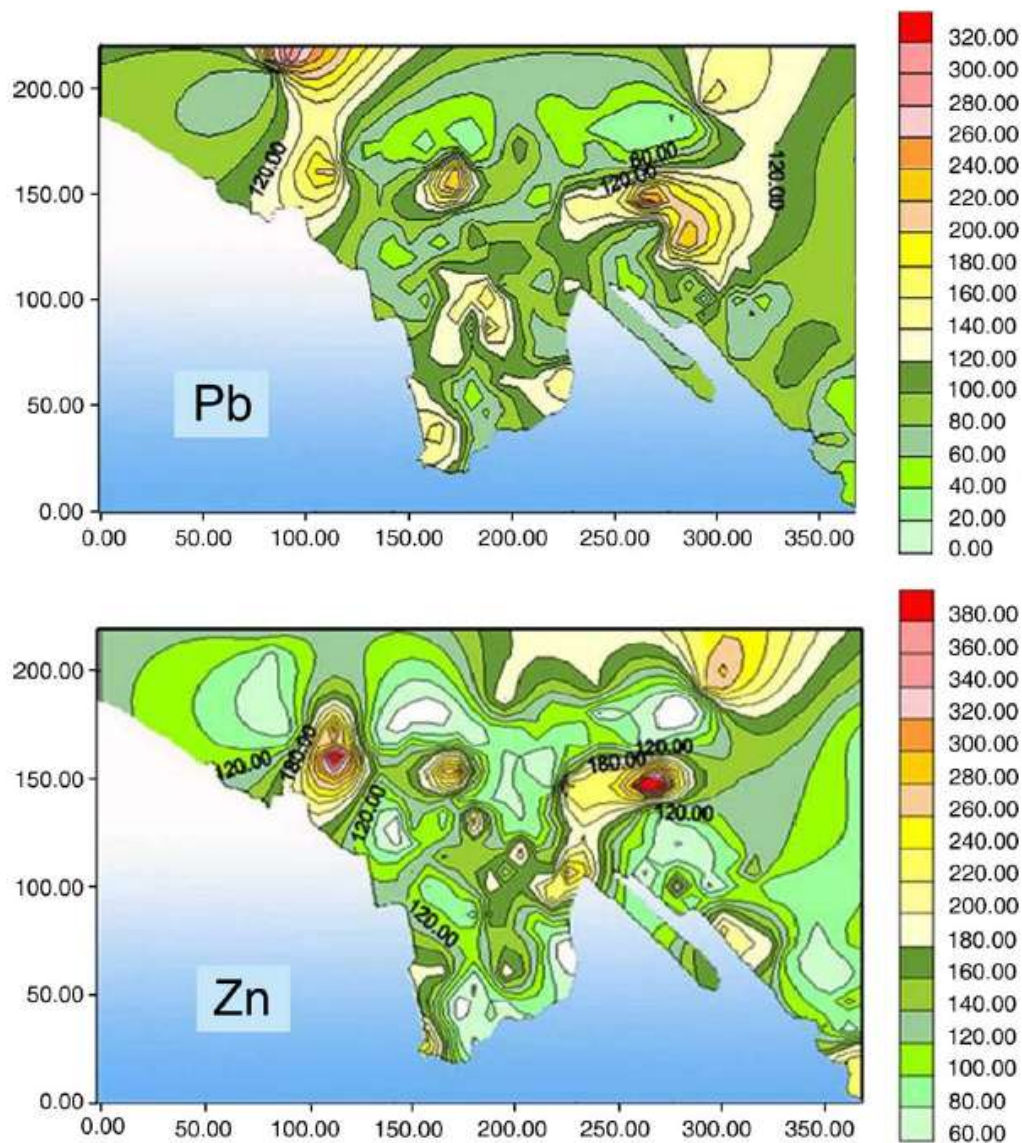


Fig. 4. Distribution of Pb and Zn in the urban soils of Kowloon, Hong Kong (from Li et al., 2004).

Városi környezet: komplex szennyezés-történet

Út menti talajok nehézfém tartalma (Hjortenkrans et al., 2008)

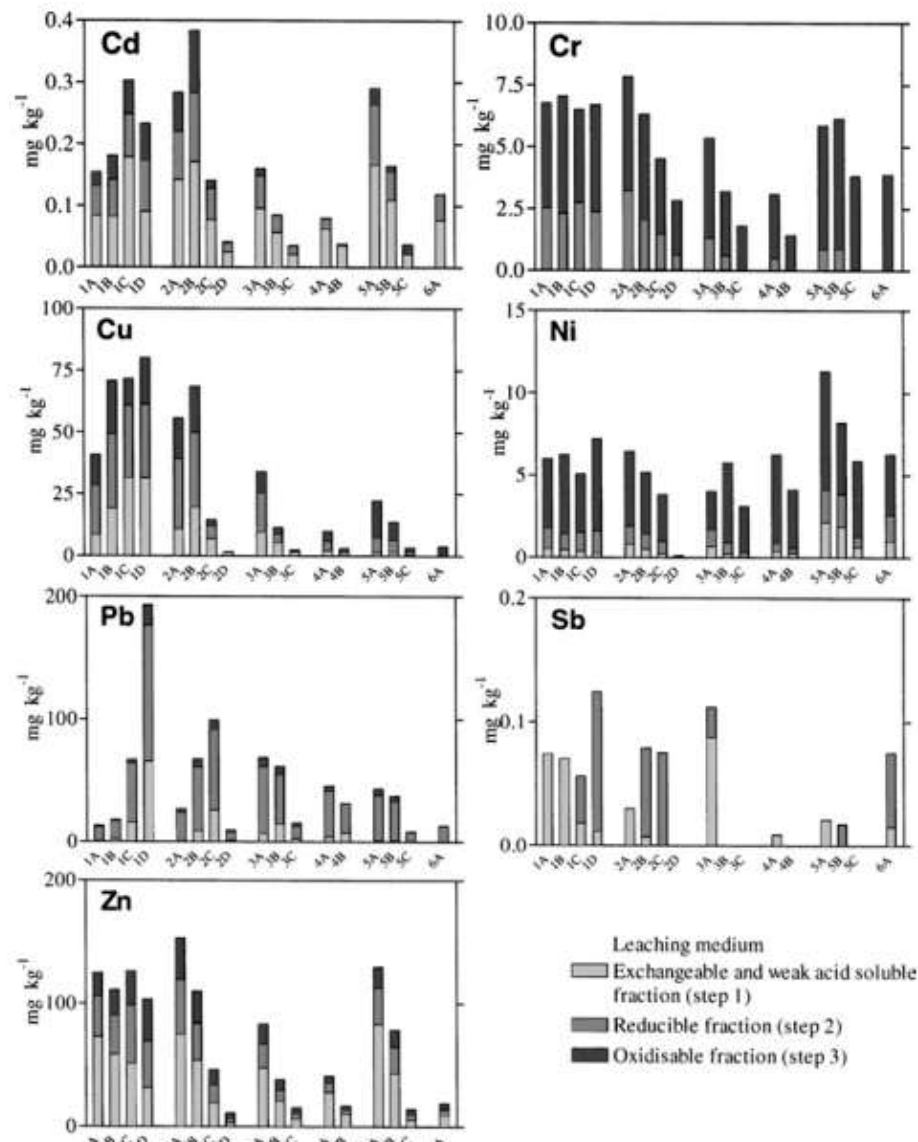
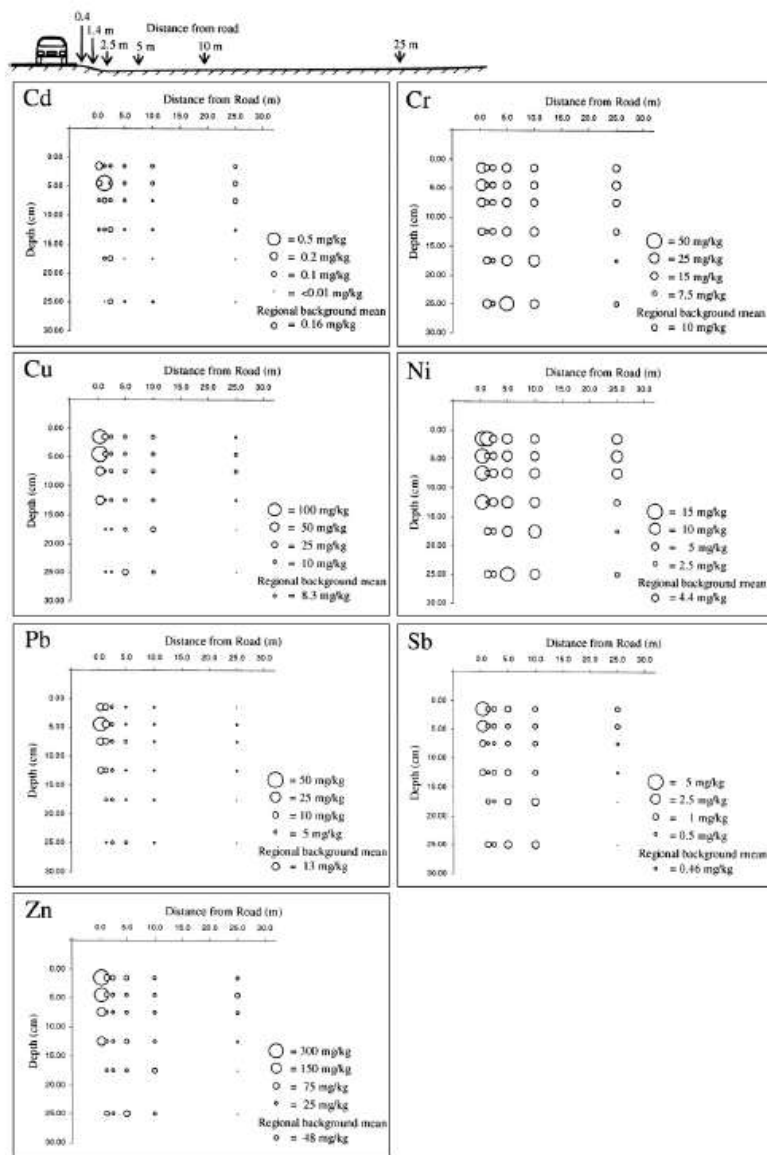


Fig. 4 Metal concentrations (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn) in road side soils at different depths and distances from road. The site is located outside Varberg at E6 in the southwest of Sweden. The areas of the circles are proportional to the metal concentrations and the legends are examples of sizes and corresponding concentrations.

Városi környezet: komplex szennyezés-történet

Út menti talajok nehézfém tartalma (Cubelic et al., 1997)

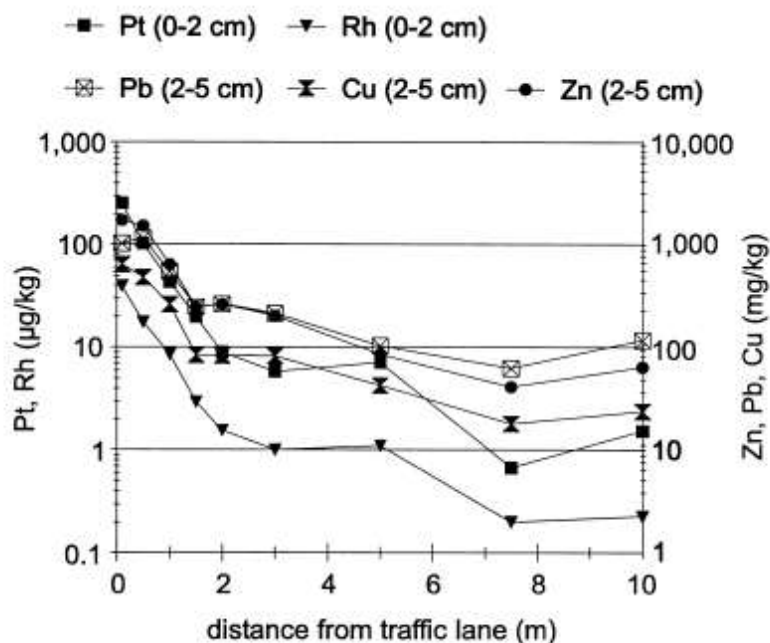


Fig. 2. Concentrations of Pt, Rh, Pb, Cu and Zn each in the most contaminated depth ranges (0–2 cm and 2–5 cm, respectively; Cubelic et al., 1997).

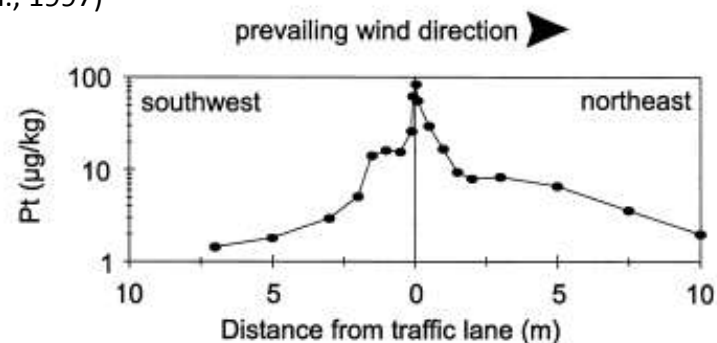


Fig. 3. Influence of the prevailing wind direction on Pt-concentrations in the upper soil (0–2 cm; site Walldorf near Heidelberg, Cubelic et al., 1997).

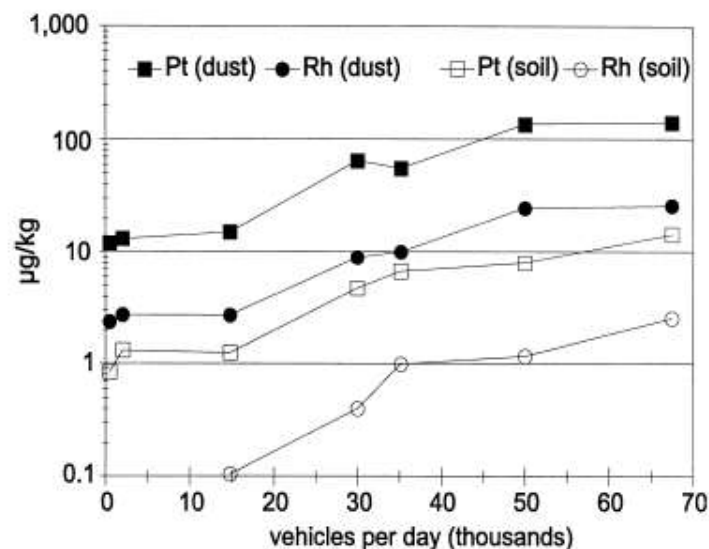


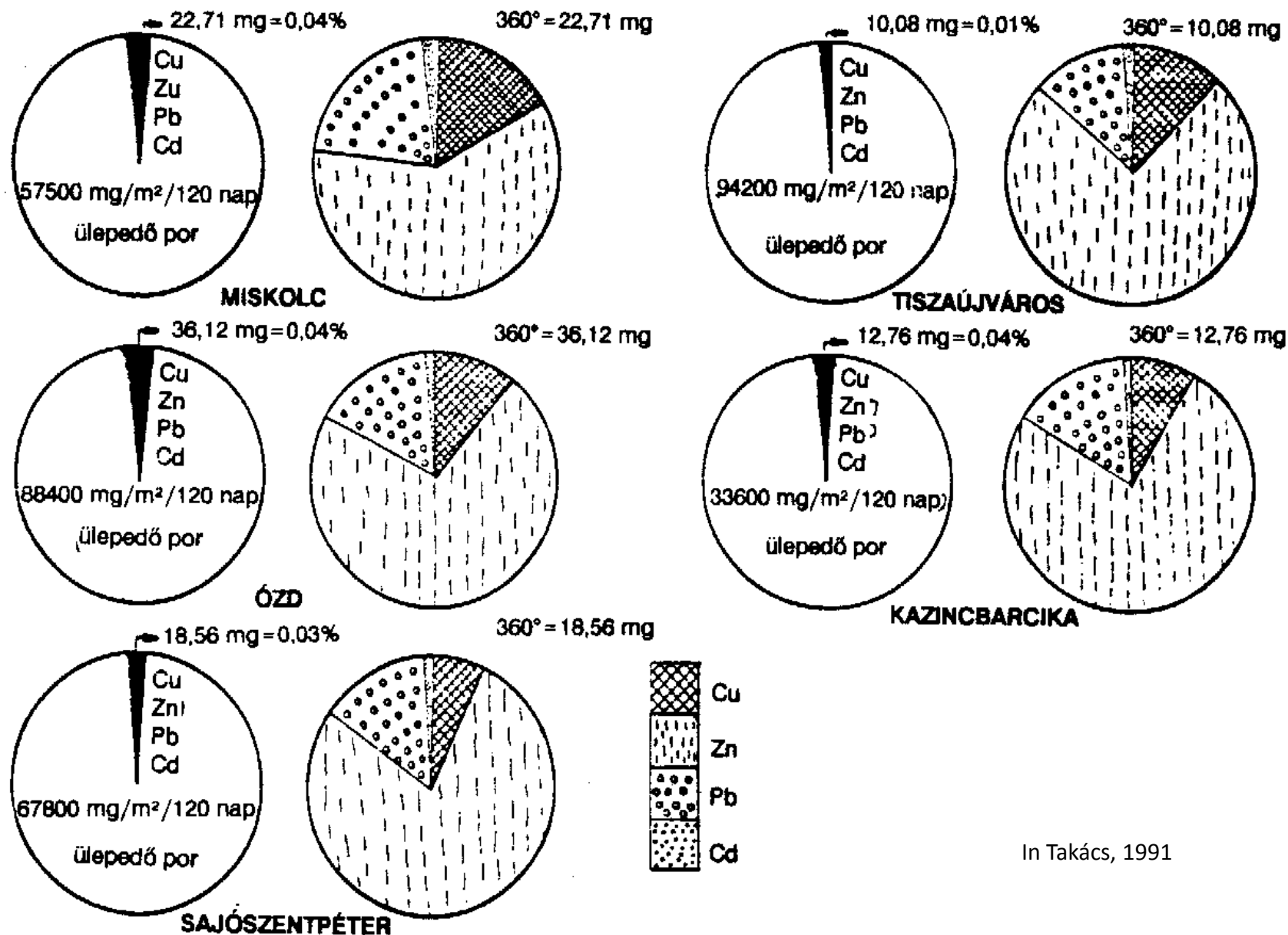
Fig. 5. Concentrations of Pt and Rh in urban road-dusts and soil from Karlsruhe versus traffic intensity.

Városi környezet: komplex szennyezés-történet

Maximális fémtartalmak városi talajokban (Ajmone-Marsan és Biasioli 2010)

Elem	Mennyiség (mg/kg)	Város
Pb	26 500 14 900	Gibraltár Wolverhampton
Cu	12 500 12 107	Gibraltár Newcastle
Zn	44 900 25 210	Gibraltár Wolverhampton
Cr	1 445 870	Gibraltár Torinó
Ni	648 769	Gibraltár Berlin
Cd	318 55	Gibraltár Wolverhampton
Hg	71	Berlin
As	1 351 9 740	Gibraltár Calcutta

NEHÉZFÉMEK MEGOSZTLÁSA AZ ÜLEPEDŐ PORBAN



Városi környezet: komplex szennyezés-történet

A PM10 frakció ólomtartalmának változása Pekingben 2001 és 2006 között

(Okuda et al., 2008)

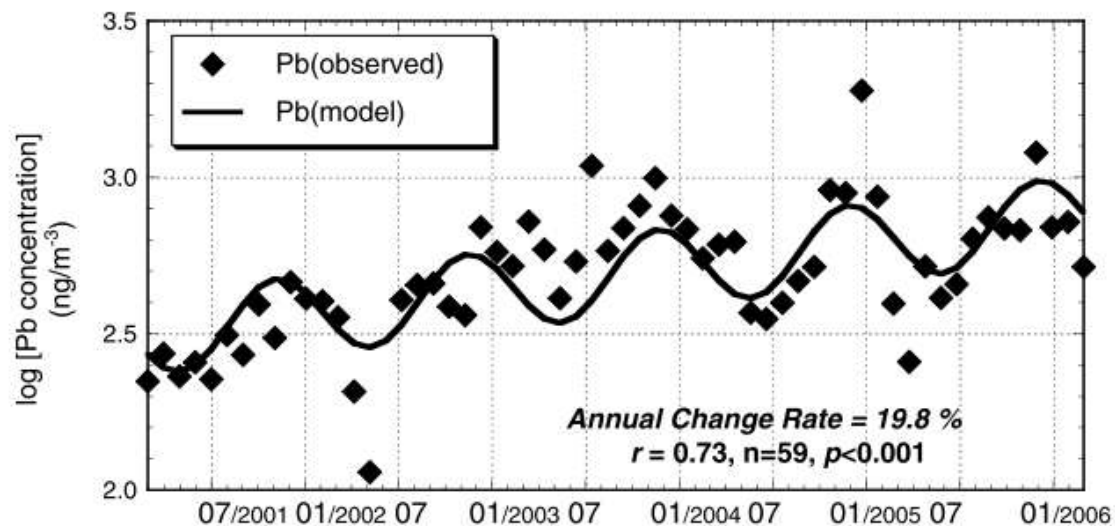


Fig. 2. Representative five-year trend in Pb concentrations in aerosols collected in Beijing, China from March 2001 to March 2006. The trend was estimated by a regression model based on the least squares method.

Szennyezési és háttérkoncentrációk elválasztása

Geokémiai háttér: egy adott elem koncentrációjának a vizsgált területen ill. képződményben, a mintázási közegtől függően várható tartománya

Geokémiai anomália: egy vagy több elemnek a kőzetekben, üledékekben, talajban, vízben stb. észlelt olyan koncentrációja, amely szignifikánsan több, mint a vizsgált területen a geokémiai háttérre jellemző átlagos mennyiség

Szennyezettségi határérték: egy adott elem azon koncentrációja a különböző környezeti elemekben, amelyeknek még elviselhető (elfogadott) a kockázata

A geokémiai háttér meghatározása a 2s és a számított eloszlás függvény módszer (Matschullat et al. 1999)

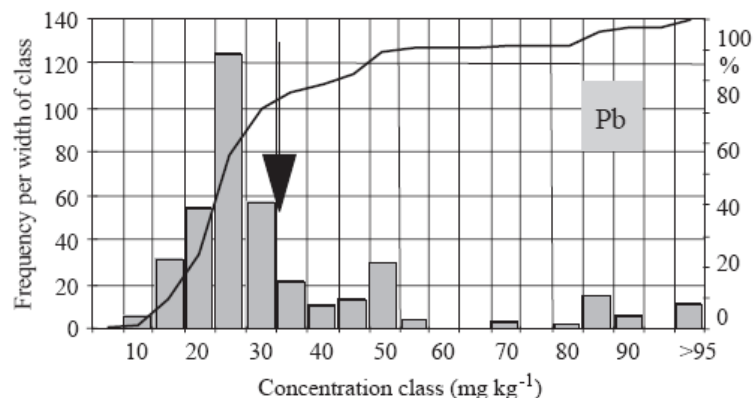


Fig. 5

Example for the iterative 2σ-method. The *bars* show the histogram in the given concentration intervals; the *line* represents the cumulative frequency curve (see also Fig. 4), and the *arrow* points at the upper limit of the 2σ-derived background subcollective

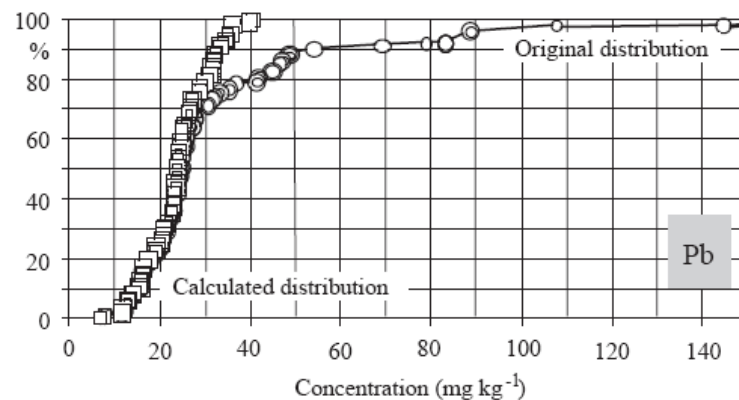


Fig. 6

Example for the calculated distribution function. The two *lines* represent both the original (*open circles*) and the calculated distribution (*open squares*)

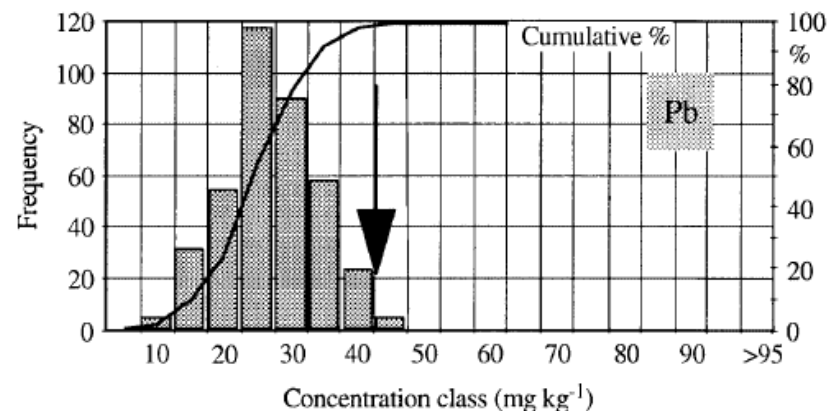
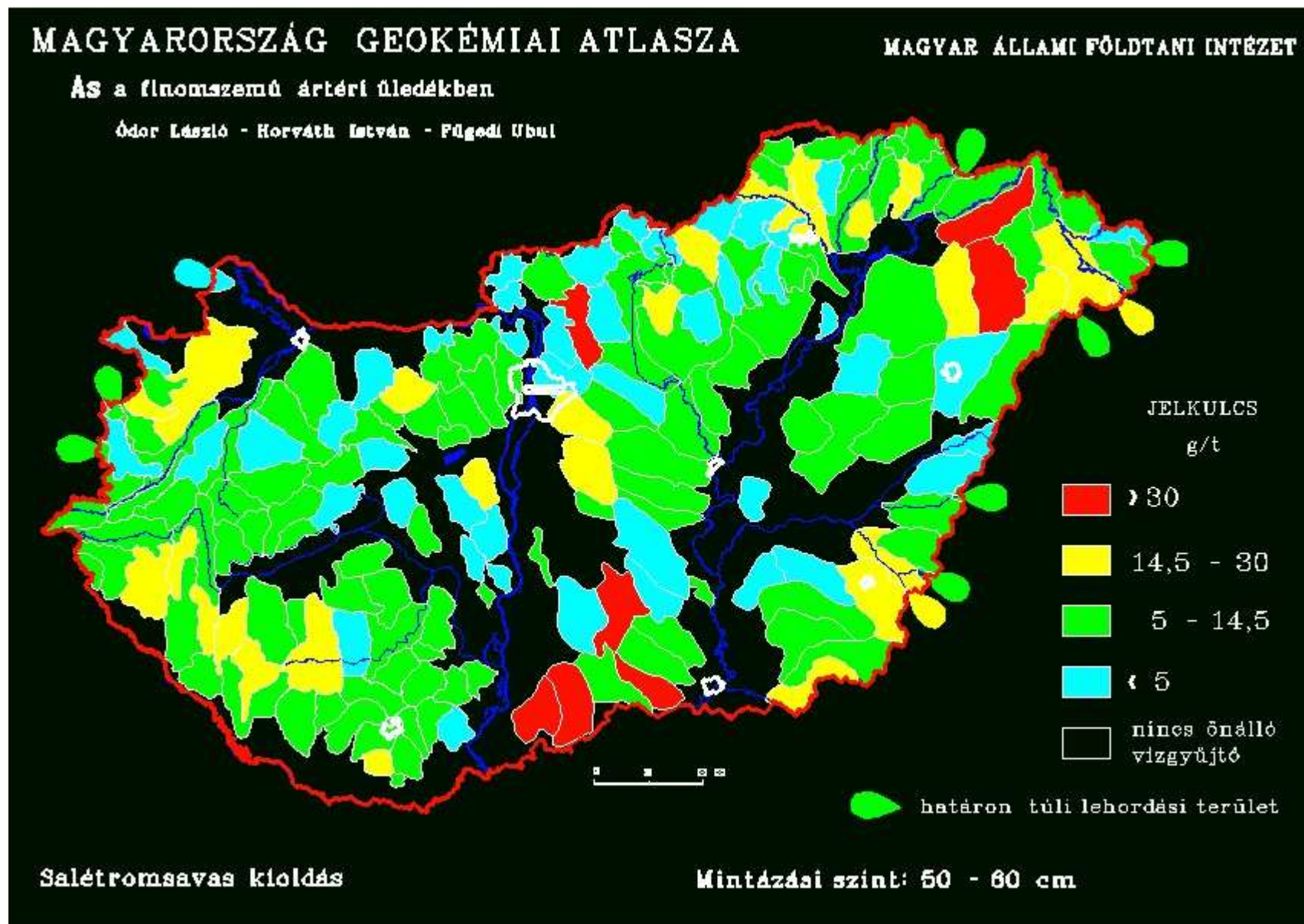


Fig. 7

Example for the frequency distribution of the calculated distribution function with upper threshold: mean + 2σ (*arrow*)

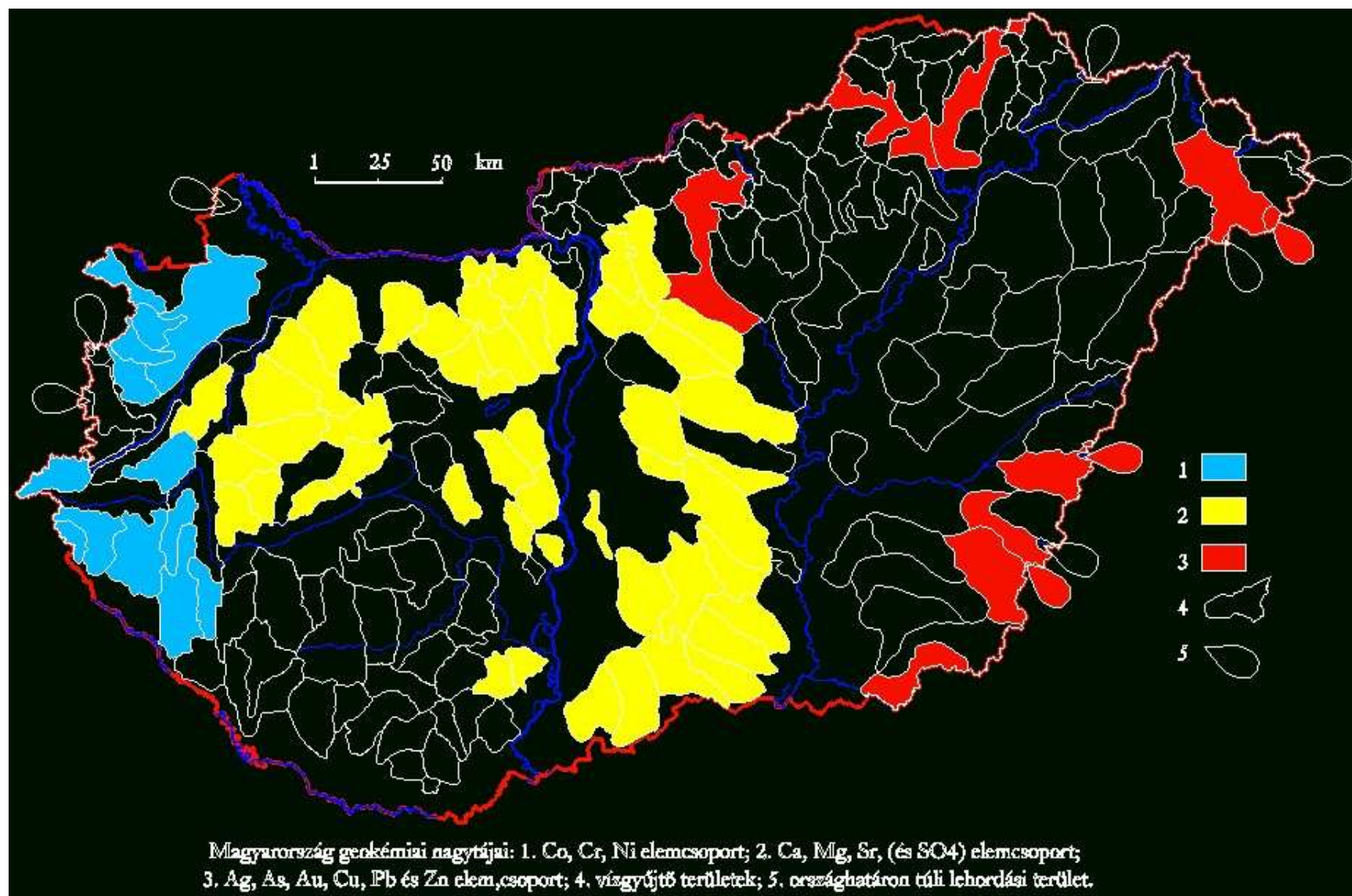
Szennyezési és háttérkoncentrációk elválasztása

Példák Magyarország Geokémiai Atlaszából (www.mafi.hu)



Szennyezési és háttérkoncentrációk elválasztása

Példák Magyarország Geokémiai Atlaszából (www.mafi.hu)



Nehézfémek mennyisége Magyarország geokémiai nagytájain (mg/kg)

www.mafi.hu

A: tartomány

B: várható érték

elem	As		Ba		Cd		Co		Cr	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1. nagytáj	< 2,5–19	7,3	53–158	95	< 0,5–1,5	< 0,5	4,9–13	9	8–39	21
2. nagytáj	< 2,5–57	6,3	22–158	68	< 0,5–3,4	< 0,5	1,7–10	5,7	4–32	14,5
3. nagytáj	5,8–13	8	87–190	135	< 0,5	< 0,5	10–15	12,8	25–39	36
4. nagytáj	5,4–22	12	88–160	113	< 0,5–10,4	1,0	9,4–14	11,1	27–92	36

elem	Cu		Hg		Ni		Pb		Zn	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1. nagytáj	8,5–42	19	0,04–0,2	0,08	11–36	22	10–34	17	32–150	65
2. nagytáj	5,5–33	15	0,03–0,37	0,08	7–30	16	5,3–23	13	14–180	46
3. nagytáj	18–32	24	0,06–0,12	0,09	25–37	32	16–26	18	69–96	82
4. nagytáj	21–103	40	0,08–0,75	0,14	25–41	29	32–90	46	100–600	132

1. melléklet a 6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelethez

Anyagcsoportonként (B) szennyezettségi határértékek földtani közegre

CAS szám = Chemical Abstract Service azonosító száma

K_i = a veszélyességet jellemző besorolás, mely szerint K1 a minden esetben veszélyes anyagokat jelöli

B = (B) szennyezettségi határérték

1. Fémek („összes” kioldható) és félfémek (mértékegység: mg/kg szárazanyag)

CAS szám		B	K _i
7440-47-3	Króm összes	75	K2
	Króm VI.	1	K1
7440-48-4	Kobalt	30	K2
7440-02-0	Nikkel	40	K2
7440-50-8	Réz	75	K2
7440-66-6	Cink	200	K2
7440-38-2	Arzén	15	K1
7782-49-2	Szelén	1	K2
7439-98-7	Molibdén	7	K2
7440-43-9	Kadmium	1	K1
7440-31-5	Ón	30	K2
7440-39-3	Bárium	250	K2
7439-97-8	Higany	0,5	K1
7439-92-1	Ólom	100	K2
7440-22-4	Ezüst	2	K2

Anyagcsoportonként (B) szennyezettségi határértékek felszín alatti vizekre

CAS szám = Chemical Abstract Service azonosító száma

K_1 = a veszélyességét jellemző besorolás, mely szerint K1 a minden esetben veszélyes anyagokat jelöli

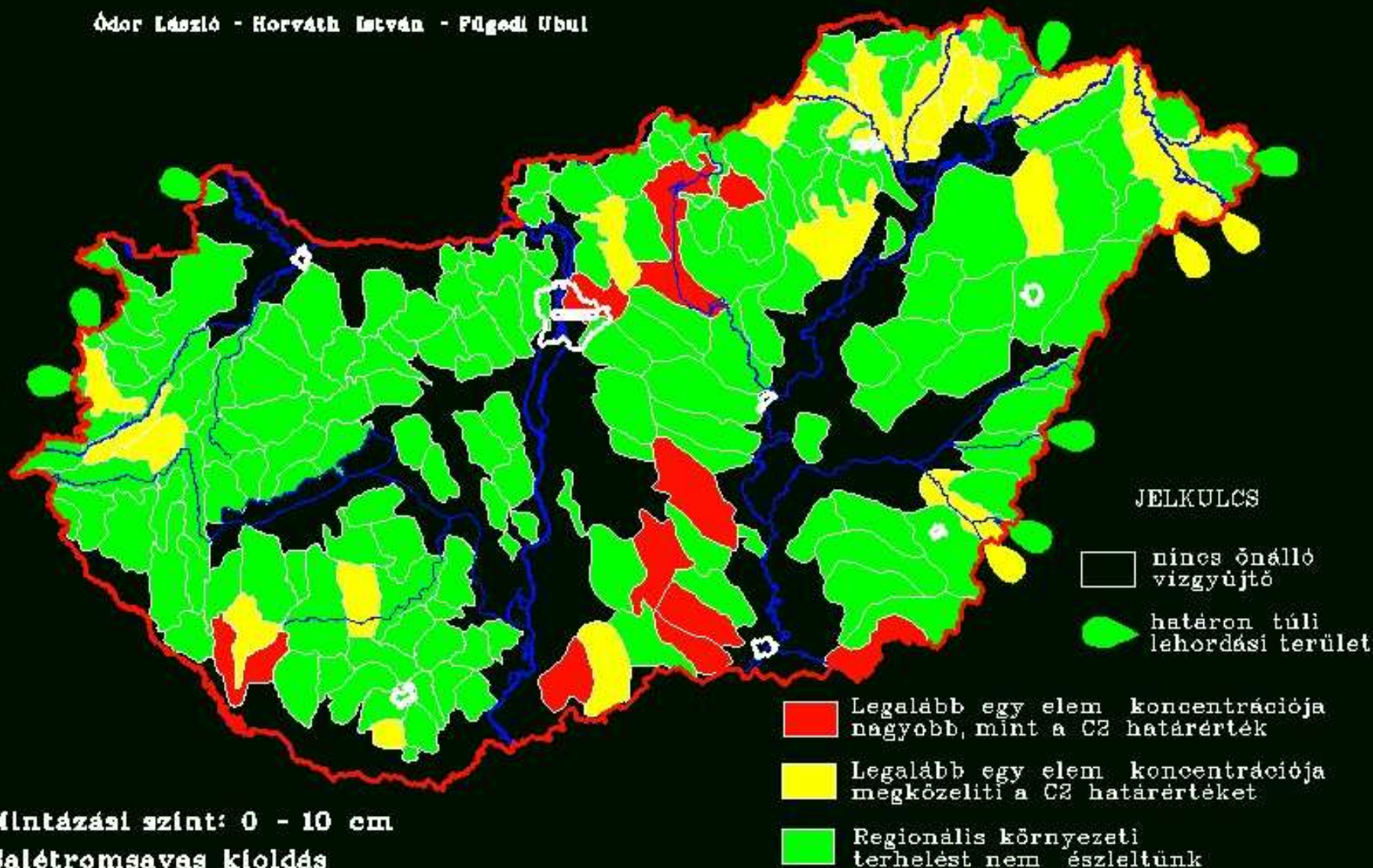
B = (B) szennyezettségi határérték

1. Fémek és félfémek (mértékegység: ug/L)

CAS szám		B	Ki
7440-47-3	Króm	50	K2
	Króm VI.	10	K1
7440-48-4	Kobalt	20	K2
7440-02-0	Nikkel	20	K2
7440-50-8	Réz	200	K2
7440-66-6	Cink	200	K2
7440-38-2	Arzén	10	K1
7439-98-7	Molibdén	20	K2
7782-49-2	Szelén	10	K2
7440-43-9	Kadmium	5	K1
7440-31-5	Ón	10	K2
7440-39-3	Bárium	700	K2
7439-97-8	Higany	1	K1
7439-92-1	Ólom	10	K2
7440-42-8	Bór (B)	500	K2
7440-22-4	Ezüst	10	K2

A regionális környezeti terhelés

Ódor László - Horváth István - Págedi Ubol



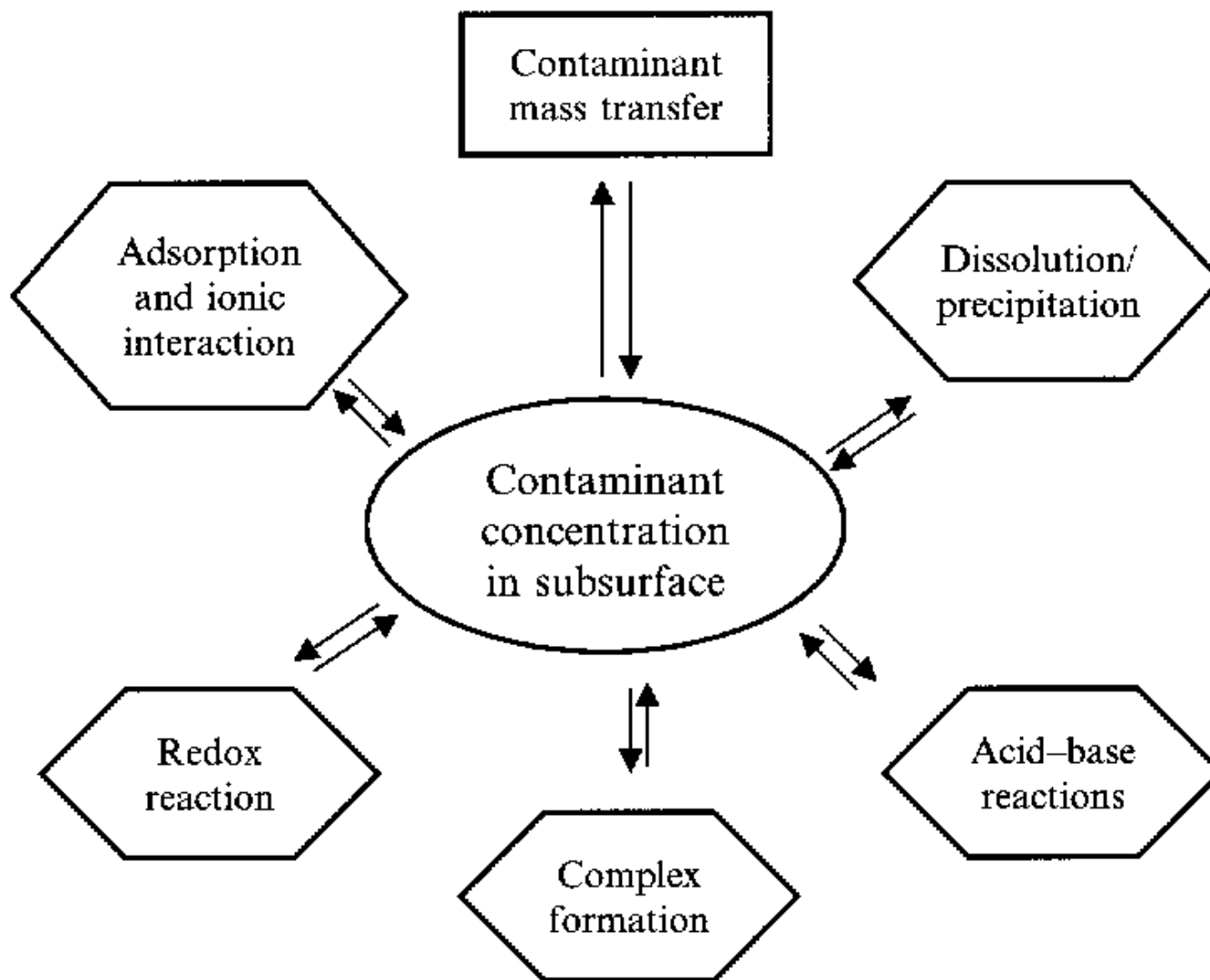
A térkép összeállításánál figyelembe vett elemek: Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn.

Potenciálisan toxikus elemek környezetgeokémiája

Mobilitás, megkötődés, felhalmozódás

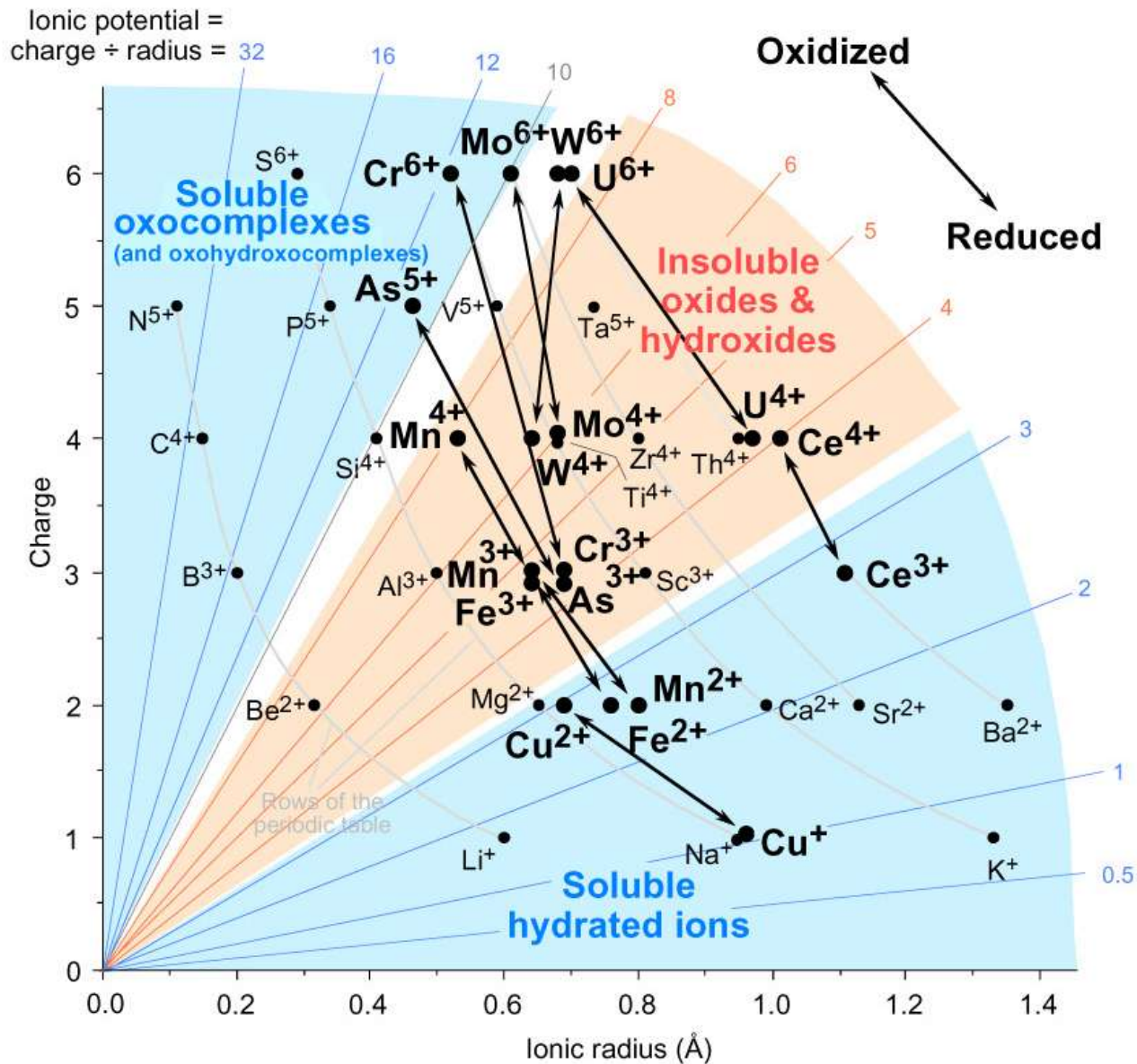
A szennyező anyagok viselkedését meghatározó folyamatok a felszín alatti közegben

(Berkowitz et al., 2008)



Az ionpotenciál és a kationok mobilitása

(Railsback nyomán)



A pH és az Eh hatása a nehézfémek mobilitására (Siegel, 2002)

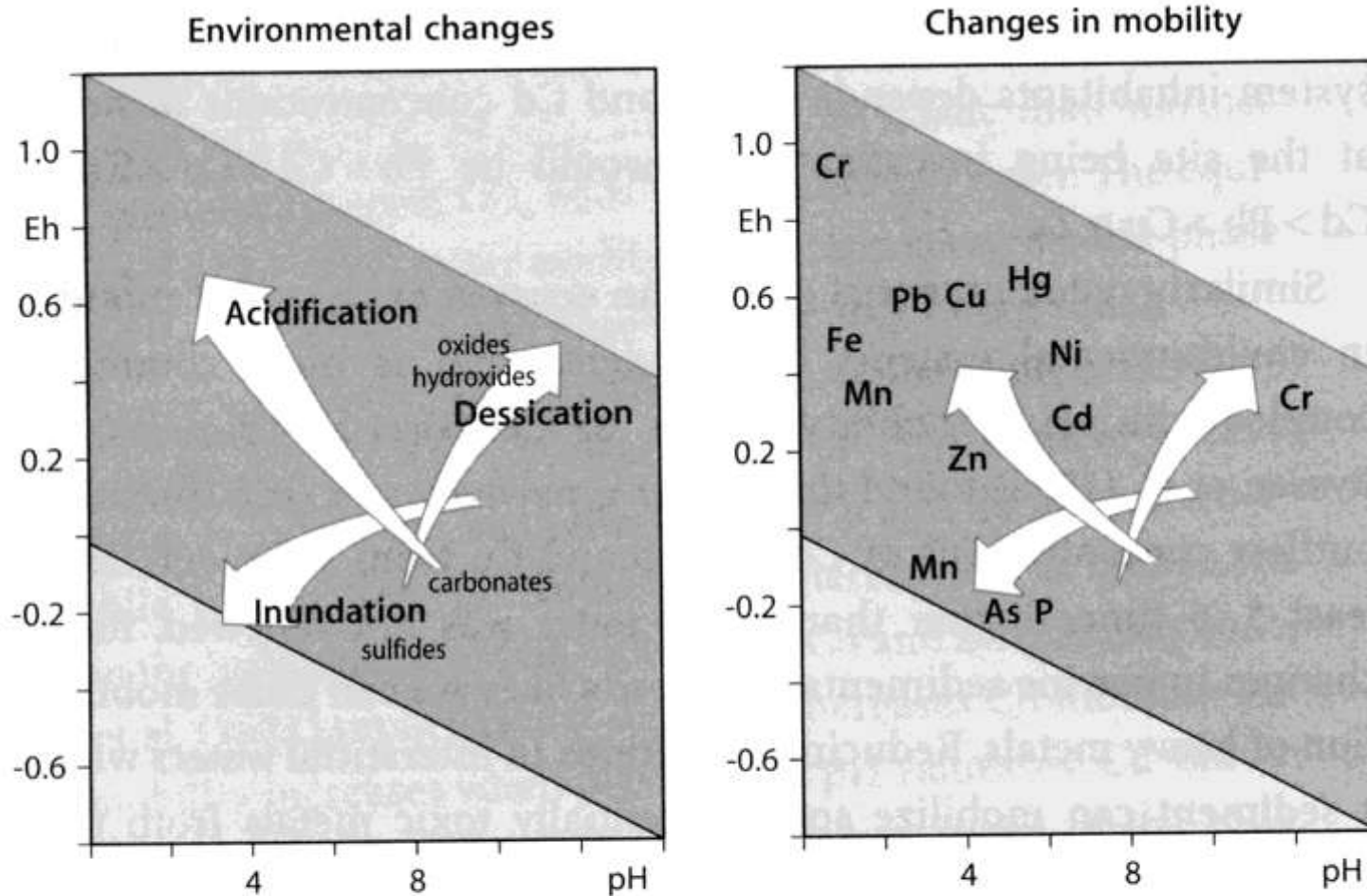


Fig. 3-2. pH-Eh (reduction-oxidation potential) diagrams illustrating the relationship between environmental changes and main mineral groups and the resulting trends of increasing mobilities of some potentially toxic metals (after Siegel, 1998; modified from Förstner, 1987 and Bourg, 1995)

A talajkolloidok fontosabb tulajdonságai

TABLE 8.1 Major Properties of Selected Soil Colloids

Colloid	Type	Size, μm	Shape	Surface area, m^2/g		Interlayer spacing ^a , nm	Net charge ^b , cmol/kg
				External	Internal		
Smectite	2:1 silicate	0.01–1.0	Flakes	80–150	550–650	1.0–2.0	–80 to –150
Vermiculite	2:1 silicate	0.1–0.5	Plates, flakes	70–120	600–700	1.0–1.5	–100 to –200
Fine mica	2:1 silicate	0.2–2.0	Flakes	70–175	—	1.0	–10 to –40
Chlorite	2:1 silicate	0.1–2.0	Variable	70–100	—	1.41	–10 to –40
Kaolinite	1:1 silicate	0.1–5.0	Hexagonal crystals	5–30	—	0.72	–1 to –15
Gibbsite	Al-oxide	<0.1	Hexagonal crystals	80–200	—	0.48	+10 to –5
Goethite	Fe-oxide	<0.1	Variable	100–300	—	0.42	+20 to –5
Allophane & Imogolite	Noncrystalline silicates	<0.1	Hollow spheres or tubes	100–1000	—	—	+20 to –150
Humus	Organic	0.1–1.0	Amorphous	Variable ^c	—	—	–100 to –500

^aFrom the top of one layer to the next similar layer, 1 nm = 10^{-9} m = 10 Å.

^bCentimoles of charge per kilogram of colloid (cmol/kg), a measure of ion exchange capacity (see Section 8.9).

^cIt is very difficult to determine the surface area of organic matter. Different procedures give values ranging from 20 to 800 m^2/g .

Talajkolloidok típusai: az agyagásványok (McBride, 1994)

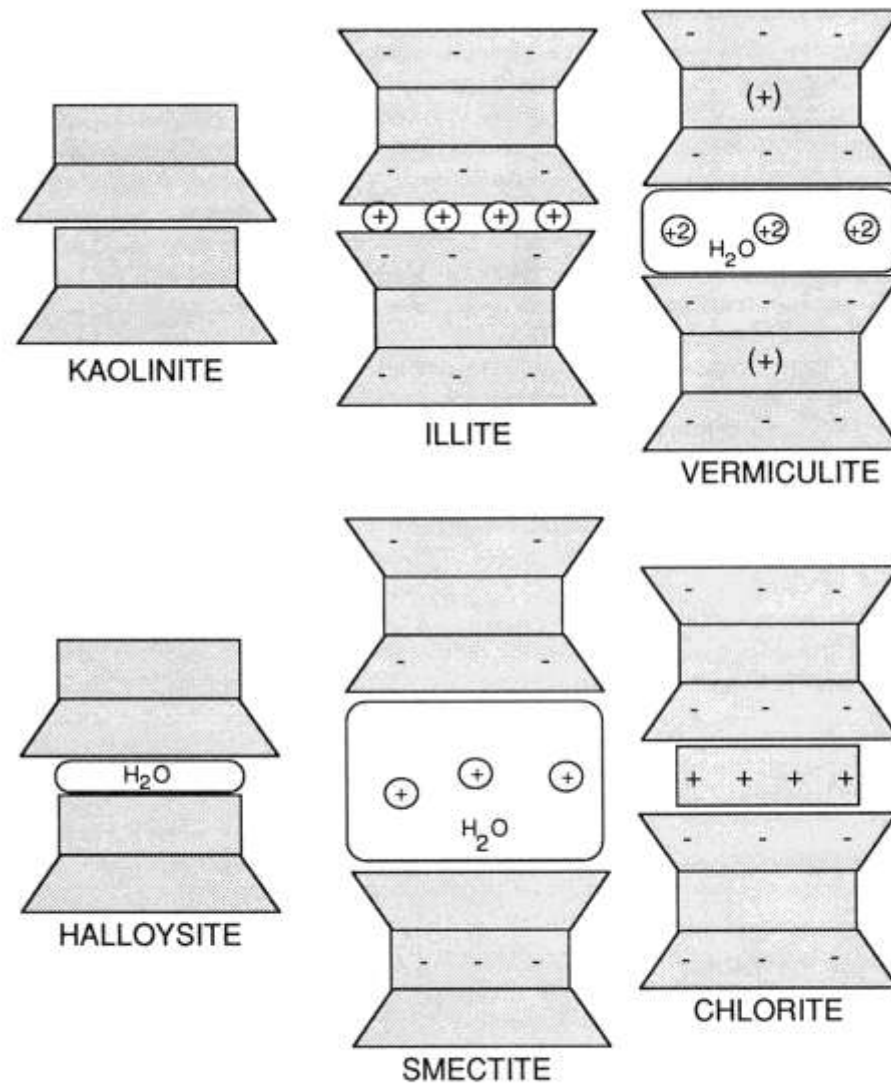
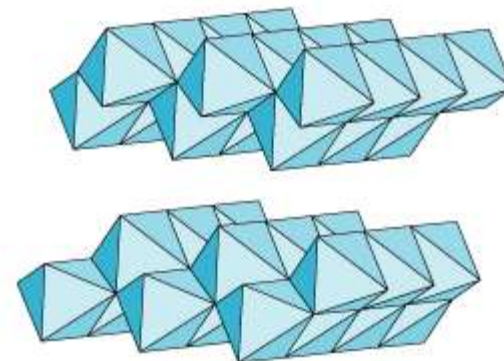
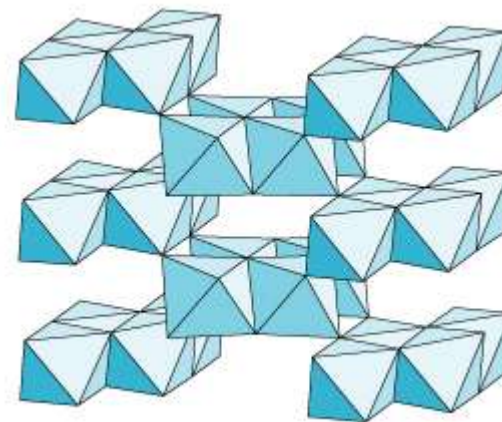


Figure 2.16. Common groups of layer silicate clay structures found in soils, pictured in terms of their tetrahedral (▲) and octahedral (■) sheets. The usual locations of structural charge and exchange cations are indicated by - and + signs.

Talajkolloidok típusai: az oxidásványok (McBride, 1994)

Formula	Name	Oxyanion Packing ^a
α -FeOOH	Goethite	hcp
α -AlOOH	Diaspore	hcp
γ -FeOOH	Lepidocrocite	ccp
γ -AlOOH	Boehmite	ccp
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ferrihydrite	Disordered
α -Fe ₂ O ₃	Hematite	hcp
γ -Al(OH) ₃	Gibbsite	hcp (open packed)
γ -Fe ₂ O ₃	Maghemite	ccp
Fe ₃ O ₄	Magnetite	ccp



^aHcp and ccp refer to hexagonal and cubic closest packing.

Talajkolloidok típusai: szerves anyagok

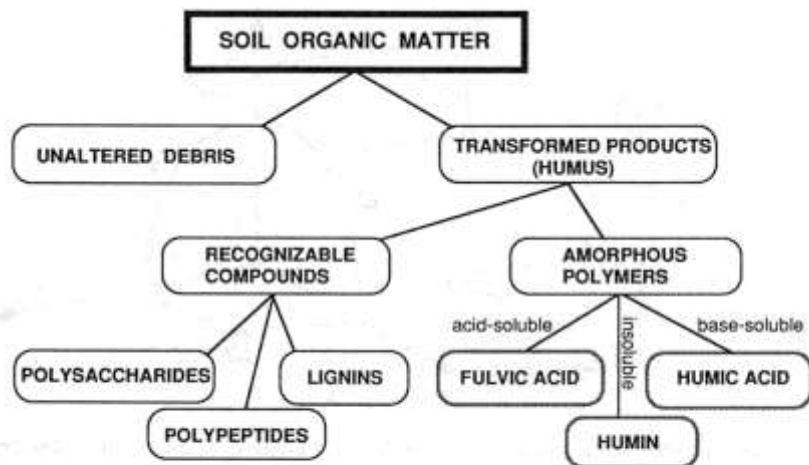
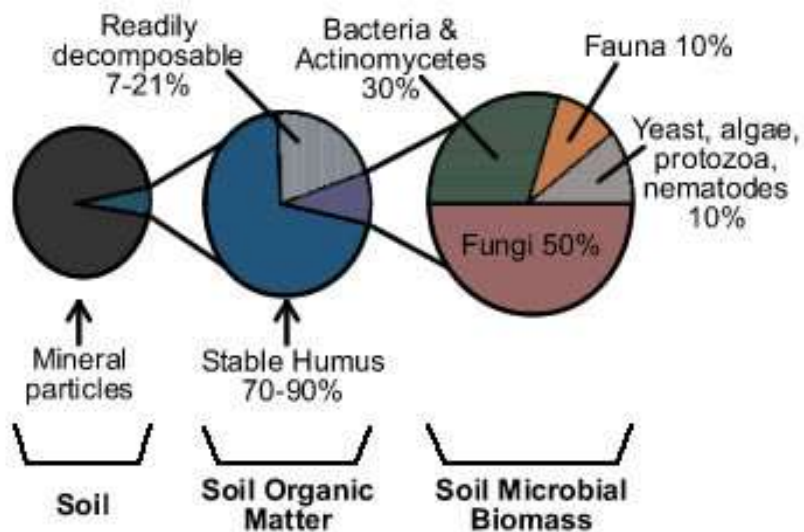
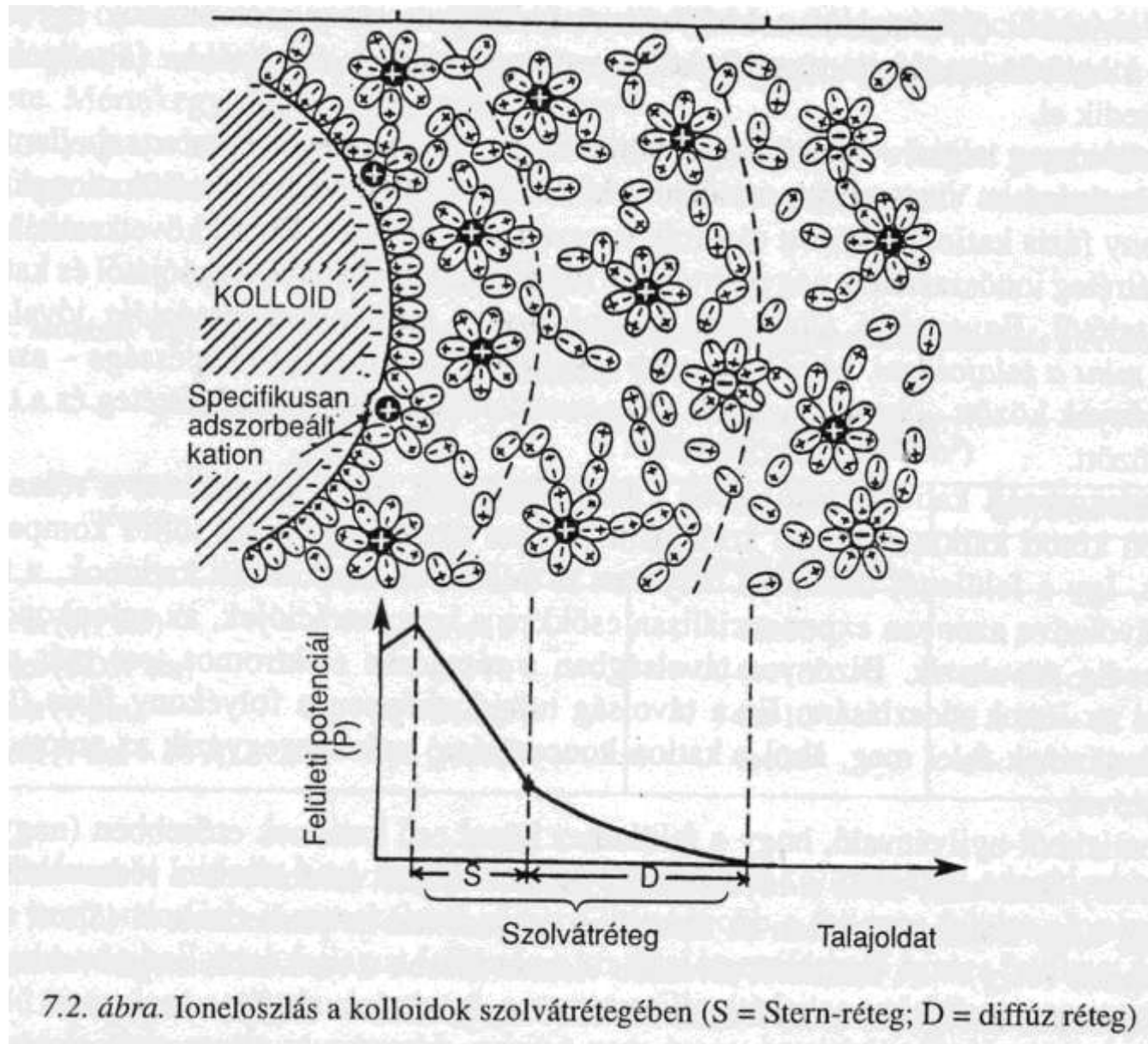


Figure 2.21. A classification scheme for soil organic matter. (After M.H.B. Hayes and R. S. Swift. 1978. The chemistry of soil organic colloids. In D. J. Greenland and M.H.B. Hayes (eds.), *The Chemistry of Soil Constituents*. New York: Wiley.)

3.6. táblázat. A humusképződésben részt vevő fontosabb szerves anyagok gyakori szerkezeti egységei

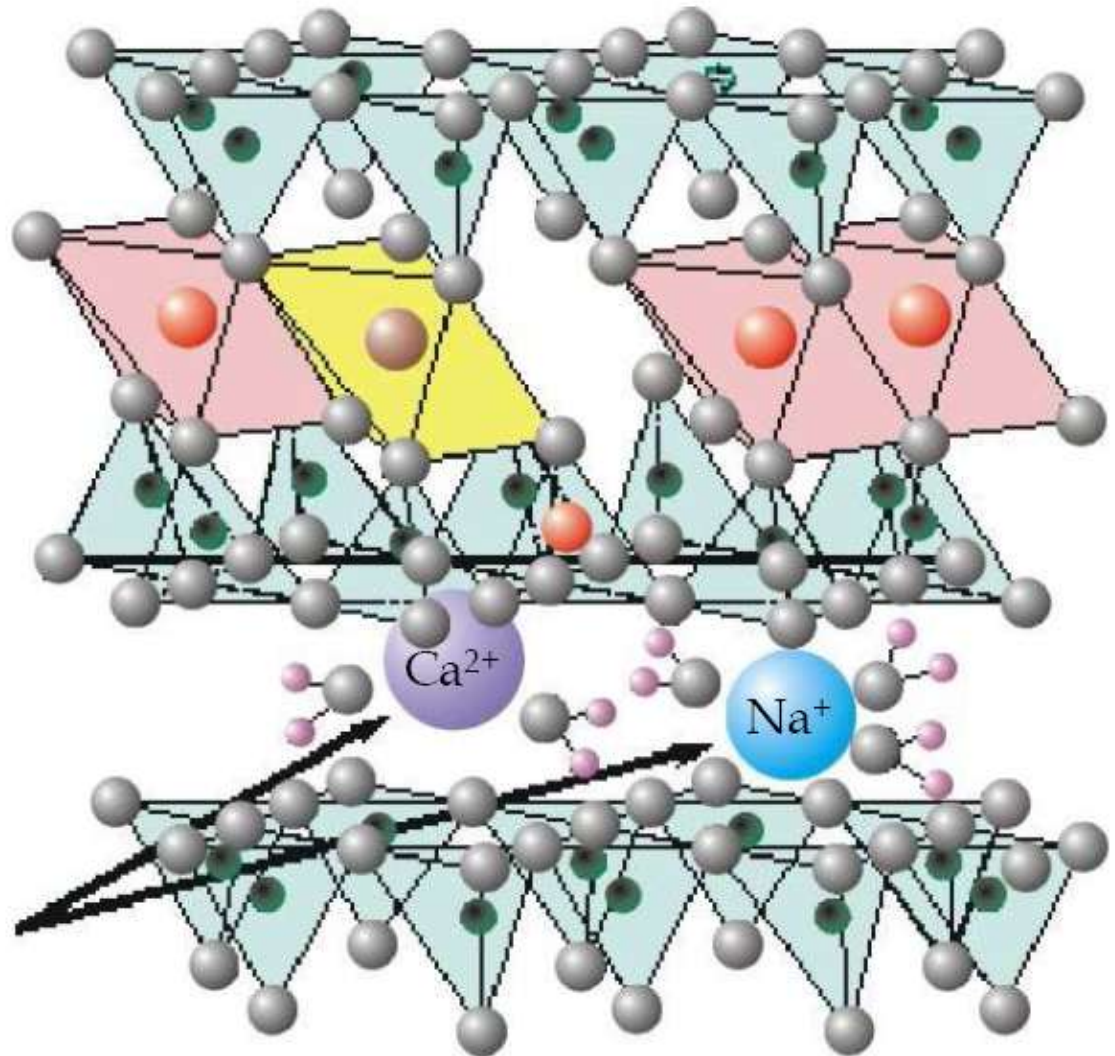
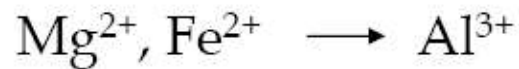
Reaktív csoportok	Kötéstípusok
karboxil	éterkötés
amid	észterkötés
aldehid	peptidkötés
karbonil	Ciklikus egységek
fenolos —OH	kinonok
alkoholos —OH	hidroxi-kinonok
metoxil	furán
	pirrol
	pirán
	piridin

Ioneloszlás a kolloidok szolvátrétegében (Stefanovits, 1999)



Állandó (permanens) töltések

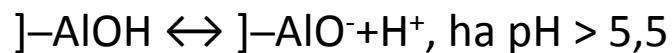
Izomorf kémiai helyettesítés



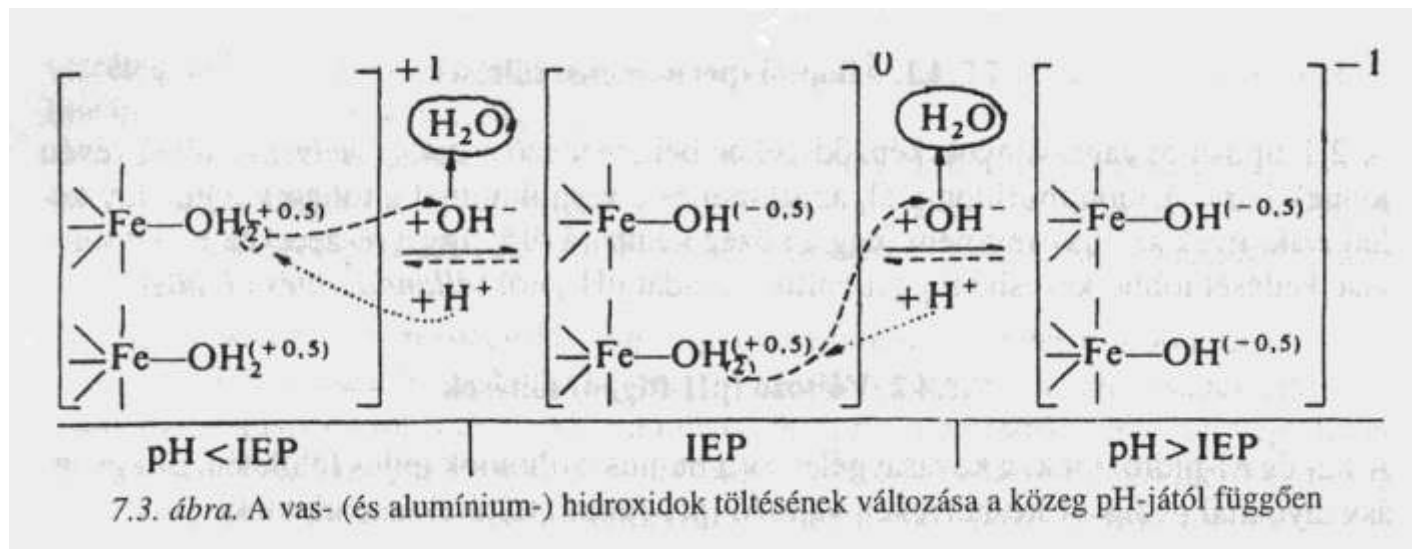
Kicserélhető kationok:
kiegyenlítik a negatív
töltésfelesleget

Változó (pH-függő) töltések

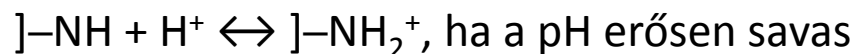
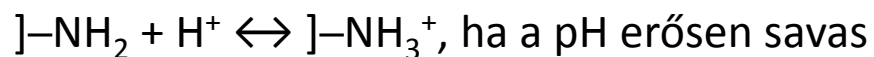
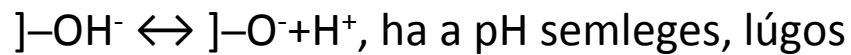
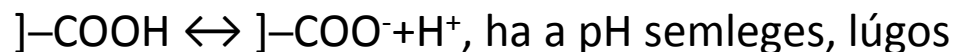
Agyagásványok:



Vas- és alumínium-oxidok:



Humuszkolloidok:



Talajok felületi kémiai tulajdonságai a pH függvényében (Jiang et al. 2010.)

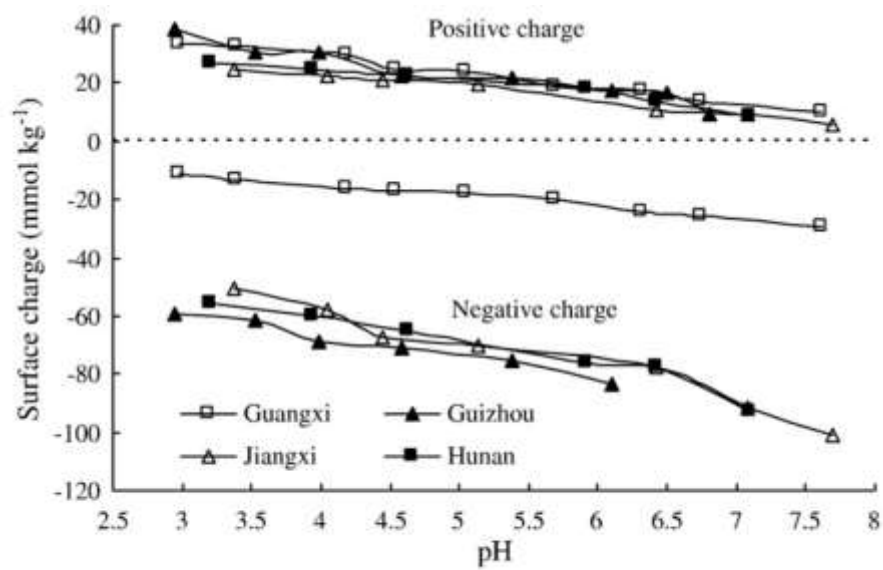


Fig. 3. Comparison of positive and negative surface charges for the subsoils of the Ultisols from Guangxi, Guizhou, Hunan and Jiangxi.

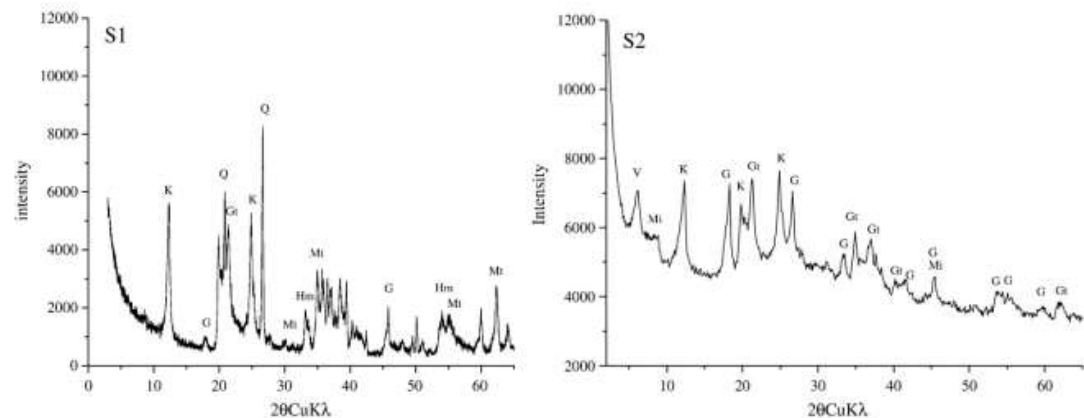
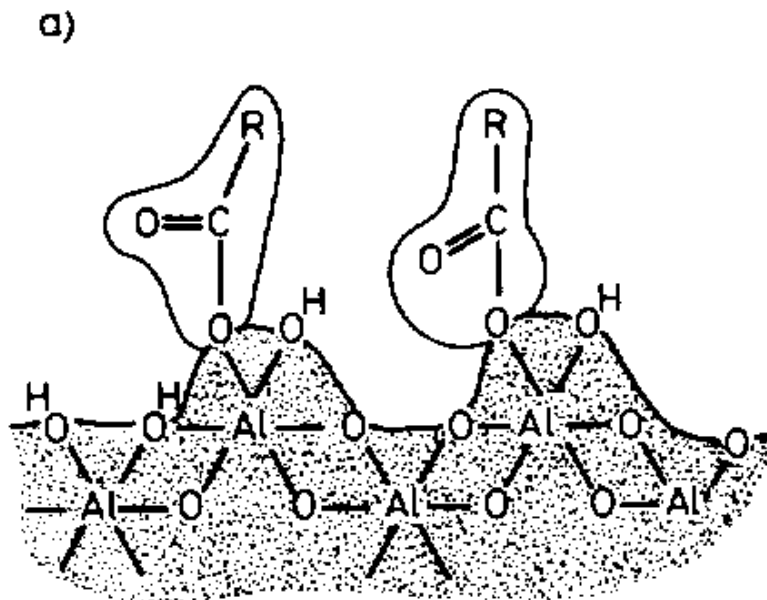


Fig. 2. X-ray diffractograms of the soils from Guangxi (S1), Guizhou (S2), Hunan (S3), Jiangxi (S4) (V–vermiculite; K–kaolinite; Mi–mica; Q–quartz; G–gibbsite; Gt–goethite; Hm–hematite; Mt–magnetite).

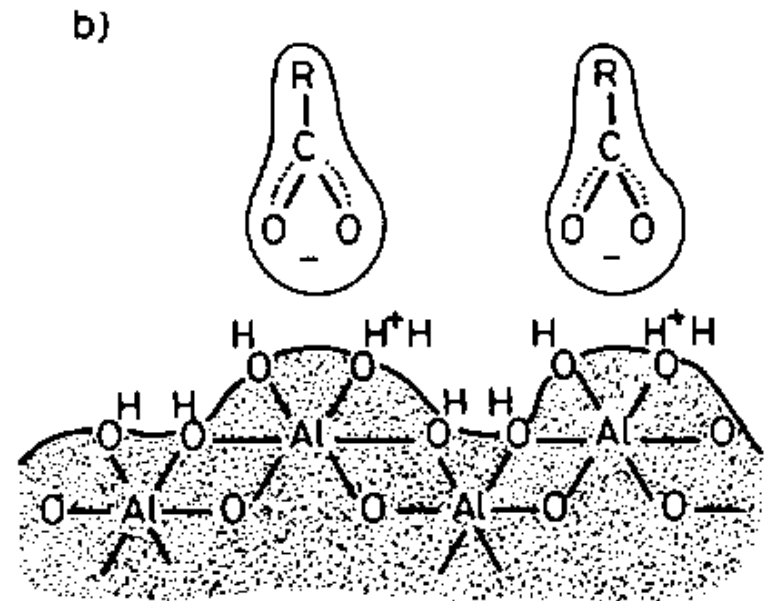
Soil	Free oxides		Amorphous oxides	
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	g kg ⁻¹		g kg ⁻¹	
Ultisol from Guangxi	124.0	26.0	0.4	3.1
	110.1	25.3	0.3	2.7
	104.7	25.3	0.3	2.4
Ultisol from Guizhou	104.2	36.8	1.5	5.2
	115.5	33.5	0.7	3.8
	42.7	11.4	1.7	4.3
Ultisol from Hunan	44.0	10.2	2.5	5.2
	44.2	11.7	2.6	6.1
	51.8	12.6	3.2	5.1
Ultisol from Jiangxi	51.1	11.5	3.1	5.5

Szerves-ásványi komplexumok (in Filep, 1988)

pH > 8
ligandumcsere



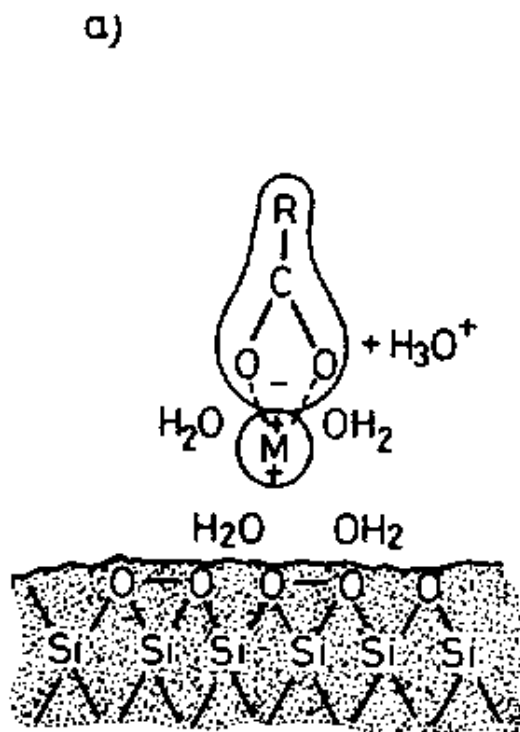
pH < 8
elektrosztatikus



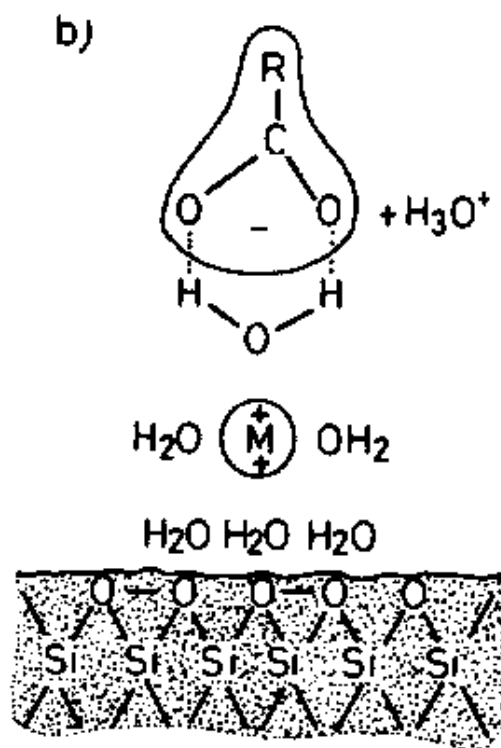
7.24. ábra. A humuszsavak és a hidratált oxid típusú vegyületek kapcsolódása Greenland [27, 28] szerint

Szerves-ásványi komplexumok (in Filep, 1988)

pH > 6
Kationhíd/belső szféra komplex



pH < 6
Kationhíd/külső szféra komplex



7.25. ábra. Humuszsav-agyagásvány komplexumok kialakulása (Greenland [27], ill. Yariv et al. [70])

Agyagásványok felületén keletkező bevonatok hatása a felületi tulajdonságokra (Zhuang és Yu, 2002)

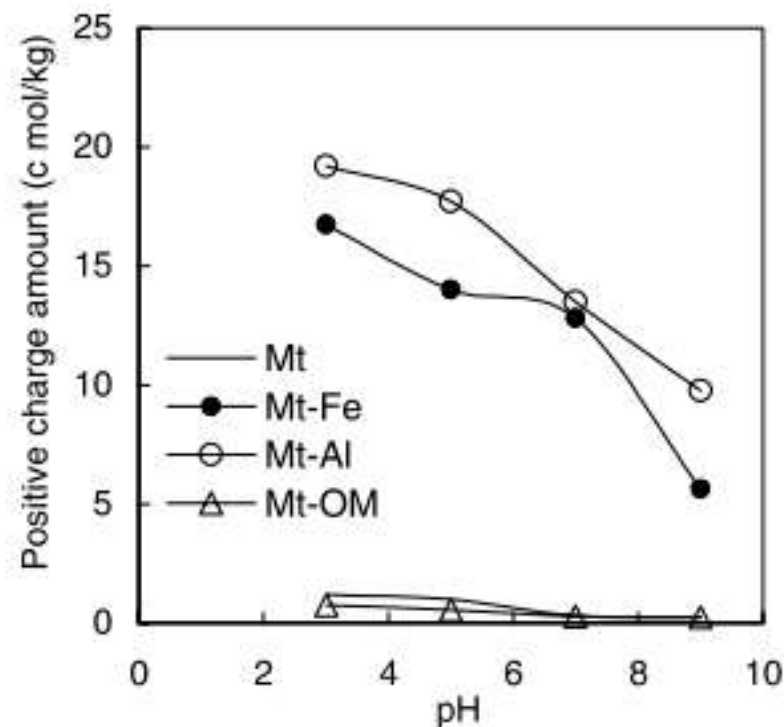
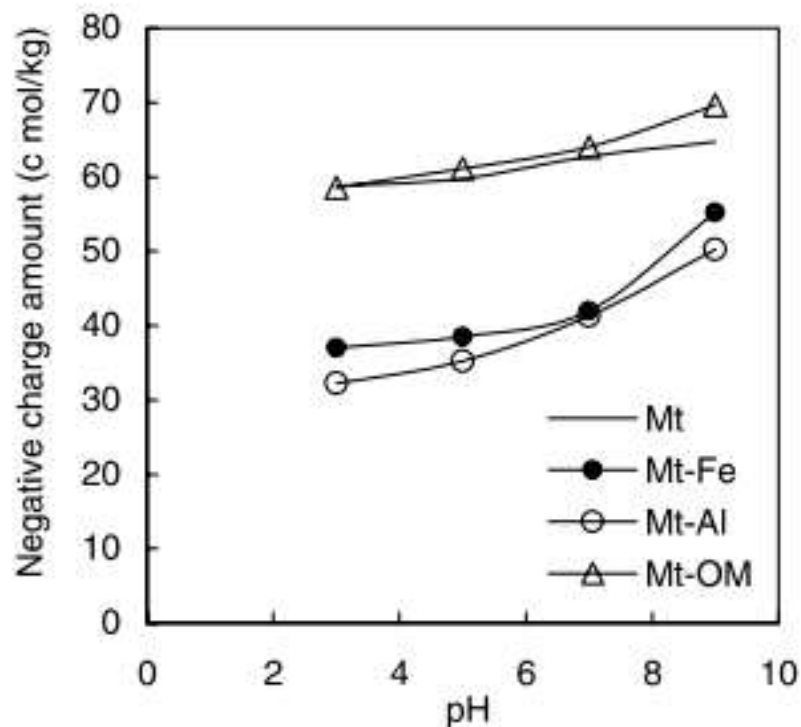
Table 1
Some basic properties of the experimental materials

Materials	SSA ($\text{m}^2\text{kg}^{-1} \times 10^3$)	OM (g kg^{-1})	Fe _d (%)	Fe _o (%)	Al _d (%)
Kt	29.9	0.01	0.18	nd	nd
Kt-Fe	157.7	0.03	nd	10.78	nd
Kt-Al	111.4	0.03	nd	nd	6.08
Kt-OM	87.2	54.23	nd	nd	nd
Mt	379.0	0.03	0.02	nd	nd
Mt-Fe	442.6	0.04	nd	14.78	nd
Mt-Al	149.1	0.03	nd	nd	10.96
Mt-OM	305.2	42.65	nd	nd	nd
It	166.2	0.02	0.13	nd	nd
It-Fe	241.7	0.02	nd	12.59	nd
It-Al	251.4	0.02	nd	nd	9.24
It-OM	124.0	42.42	nd	nd	nd

nd, not determined; Al_d and Fe_o, oxalate-soluble Al and Fe, extracted with 0.2 M ammonium oxalate (Schwertmann, 1964); Fe_d, dithionite-soluble Fe, estimated by use of the sodium dithionite-citrate-bicarbonate method (Mehra and Jackson, 1960); SSA, measured with H₂O-BET method; OM, organic matter, measured by Walkley-Black acid digestion method.

Table 2
Effects of sesquioxide and organic matter coatings on ZPC, zeta-potential, fluoride sorption and release of hydroxyl of the clay minerals

Materials	ZPC	Zeta-potential (mV)	F-adsorption (mmol/kg)	Hydroxyl release (mmol/kg)
Kt	3.7	32.4	20.0	6.2
Kt-Fe	4.9	38.1	27.2	10.8
Kt-Al	4.5	40.8	30.8	18.1
Kt-OM	1.8	20.9	11.4	3.0
Mt	2.6	44.0	6.7	2.1
Mt-Fe	5.1	48.7	13.1	2.2
Mt-Al	4.5	55.0	18.1	8.1
Mt-OM	2.0	30.4	3.4	1.1
It	2.5	39.3	16.0	2.3
It-Fe	3.4	42.7	20.2	9.8
It-Al	4.0	49.3	28.8	21.3
It-OM	2.0	26.1	12.6	3.4



Fémek mozgása kolloidokkal (Pedrot et al., 2008)

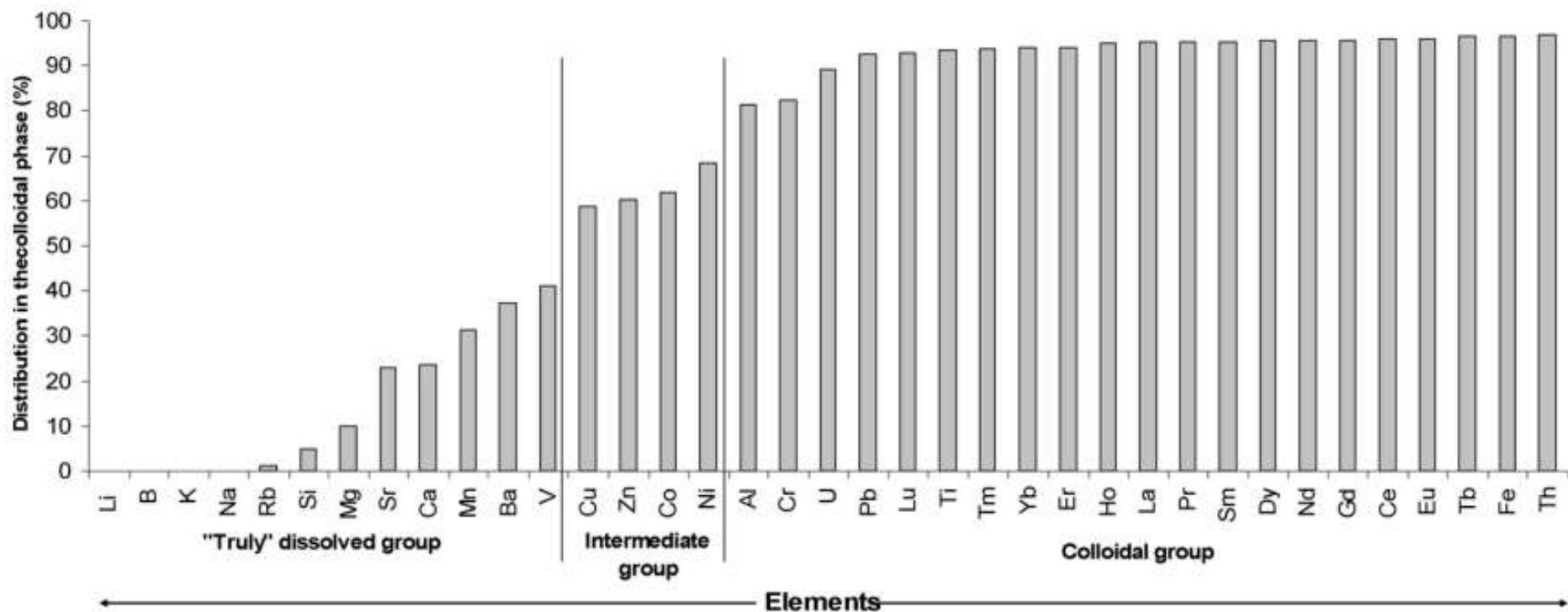
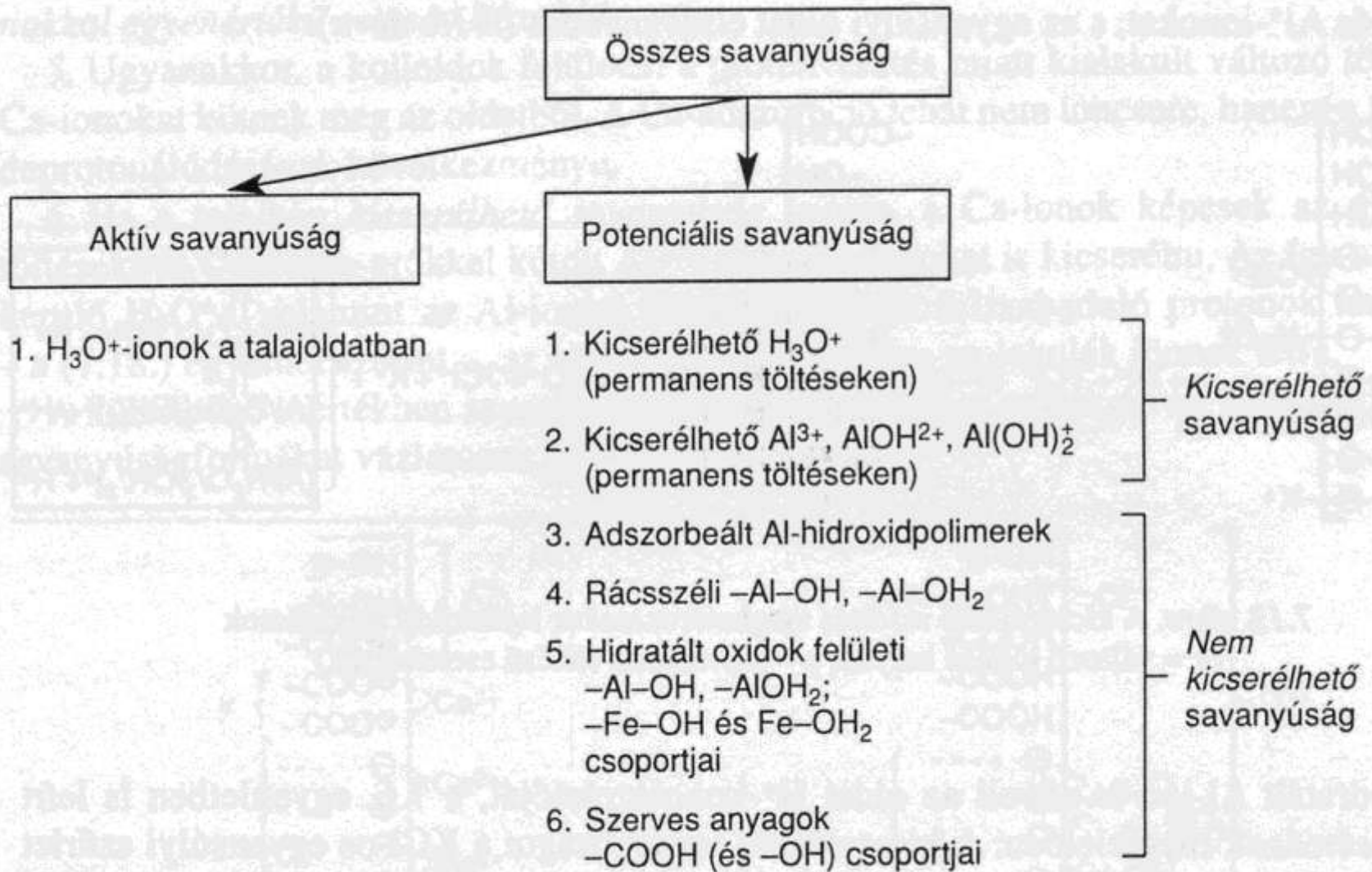


Fig. 6. Distribution of elements in major colloidal phase (higher than 2 kDa) at the end of the experiment. Three groups are identified with respect to contrasted behaviour with regard to the colloidal phase: (i) the "truly" dissolved group, (ii) the intermediate group, and (iii) the colloidal group.

Cu, Cd, Co, Ni – fluvosav/Pb – vasoxid+fulvosav

A talajsavanyúság típusai (Stefanovits et al., 1999)



7.12. ábra. A talajsavanyúság felosztása

Protonnyelő és –termelő folyamatok a talajban (in Filep, 1988)

8.1. táblázat. Proton (H^+)-termelő és protonelnyelő folyamatok a talajban
(van Breemen et al. [51] után, módosítva)

Sor-szám	H^+ -termelő folyamatok	Reakcióegyenlet	H^+ -fogyasztó folyamatok
A) TALAJOLDATBAN, ILL. A TALAJOLDAT/LEVEGŐ KÖLCSÖNHATÁSAKOR			
1.	A víz disszociációja	$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	az OH^- ionok protonálódása
2.	A szénssav disszociációja	$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	a HCO_3^- protonálódása
3.	Organikus savak disszociációja	$R \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \rightleftharpoons R \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O^- \end{smallmatrix} + H^+$	szerves anionok protonálódása
4.	Fémkomplexek képződése	$HL + M^+ \rightleftharpoons ML + H^+$	a fémion dekomplexálódása
5.	Al- és Fe-akvakomplexek hidrolízise	$M(H_2O)_q^+ \rightleftharpoons [M(H_2O)_{q-j}(OH)_j]^{z-j} + jH^+$	az akvakomplexek protonálódása
6.	H_2S oxidációja	$H_2S + 2O_2 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+$	szulfátredukció
7.	NH_4^+ oxidációja (nitrifikáció)	$NH_4^+ + 2O_2 \rightleftharpoons NO_3^- + H_2O + 2H^+$	nitrátredukció
8.	NO_x nitrifikációja	$NO_x + 1/4(5-2x)O_2 + 1/2H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$	denitrifikáció
9.	N_2 nitrifikációja	$N_2 + (5/2)O_2 + H_2O \rightleftharpoons 2NO_3^- + 2H^+$	denitrifikáció
B) A SZILÁRD FÁZIS ÉS A TALAJOLDAT KÖLCSÖNHATÁSAKOR			
10.	Ásványképződés (fordított mállás)	$M^{z+} \cdot (z/2)H_2O \rightleftharpoons (z/2)M_{(z/2)}O + zH^+$	mállás
11.	Karbonátok kicsapódása	$Ca^{2+} + HCO_3^- + A^- \rightleftharpoons CaCO_3 + A^- + H^+$	karbonátok oldódása
12.	H_x-M^{z+} ioncsere	$M^{z+} + z \cdot H_{(ad)} \rightleftharpoons M_{(ad)} + zH^+$	M_x-H^+ ioncsere
13.	Fe^{2+} oxidációja	$Fe^{2+} + (1/4)O_2 + (5/2)H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 2H^+$	$Fe(OH)_3$ redukciója
14.	FeS oxidációja	$FeS + (9/2)O_2 + (5/2)H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + 2H^+$	$Fe(OH)_3$ és SO_4^{2-} redukció
C) BIOLÓGIAI RENDSZEREK ÉS A TALAJOLDAT KÖLCSÖNHATÁSAKOR			
15.	Szerves N mineralizációja és nitrifikációja	$R-NH_2 + 2O_2 \rightleftharpoons R-OH + NO_3^- + H^+$	a NO_3^- felvétele
16.	Szerves P mineralizálódása	$R-H_2PO_4 + H_2O \rightleftharpoons R-OH + H_2PO_4^- + H^+$	foszforfelvétel
17.	Szerves S mineralizálódása és oxidációja	$R-SH + (3/2)H_2O + (7/4)O_2 \rightleftharpoons R-OH + SO_4^{2-} + 2H^+$	SO_4^{2-} felvétele
18.	Fémionok felvétele	$R \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} + M^+ \rightleftharpoons R \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OM \end{smallmatrix} + H^+$	szerves kötésű M^+ mineralizálódása
19.	NH_4^+ felvétele	$R-OH + NH_4^+ \rightleftharpoons R-NH_2 + H_2O + H^+$	szerves N mineralizálódása

A talaj pufferreakciói (in McBride, 1994)

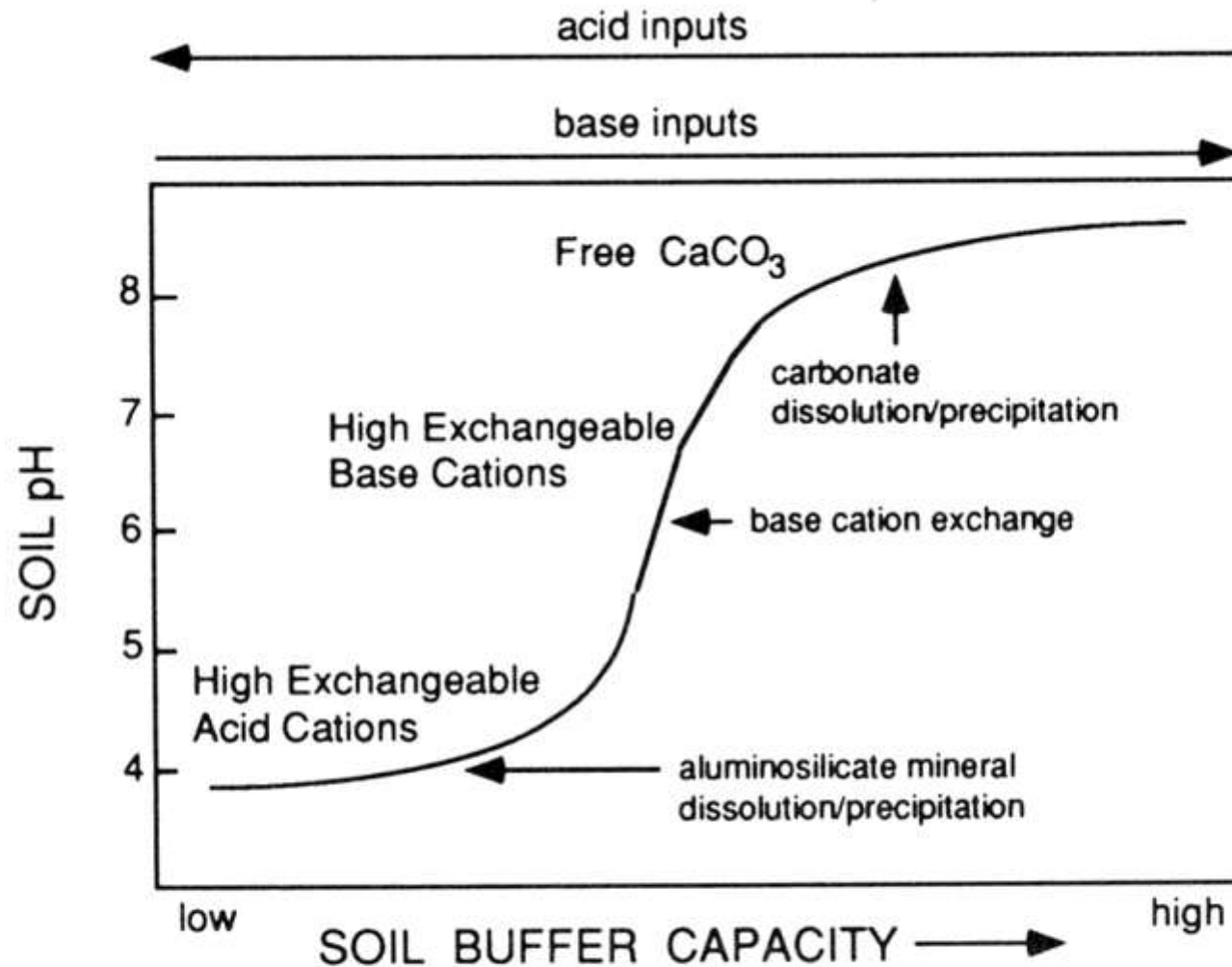


Figure 5.12. General relationship between soil pH (a measure of acid intensity) and quantity of acid or base added. The inverse of the slope of this curve provides a measure of soil buffer capacity.

Nehézfém mobilizáció a pH függvényében (Sauvé et al., 2000)

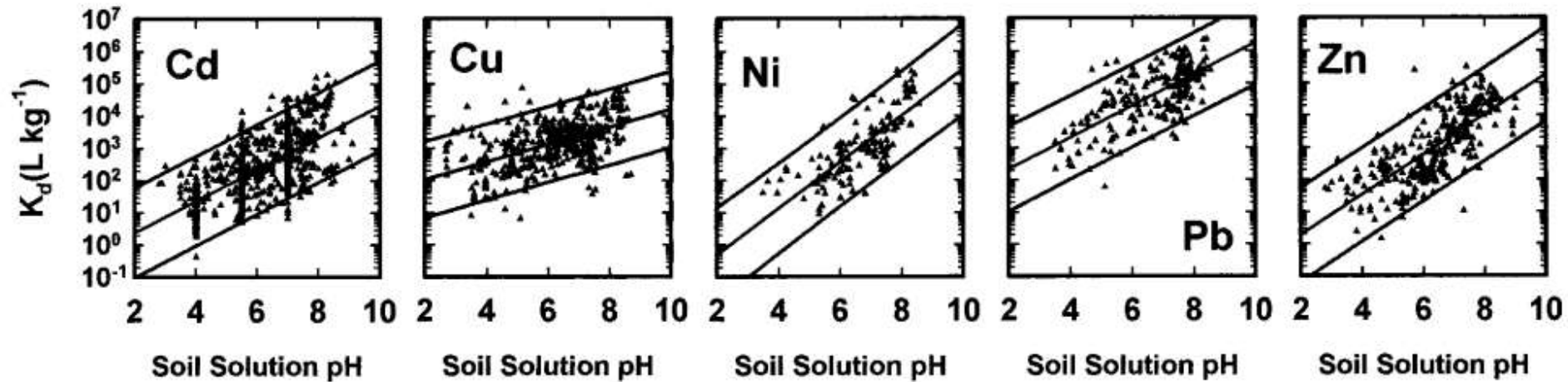
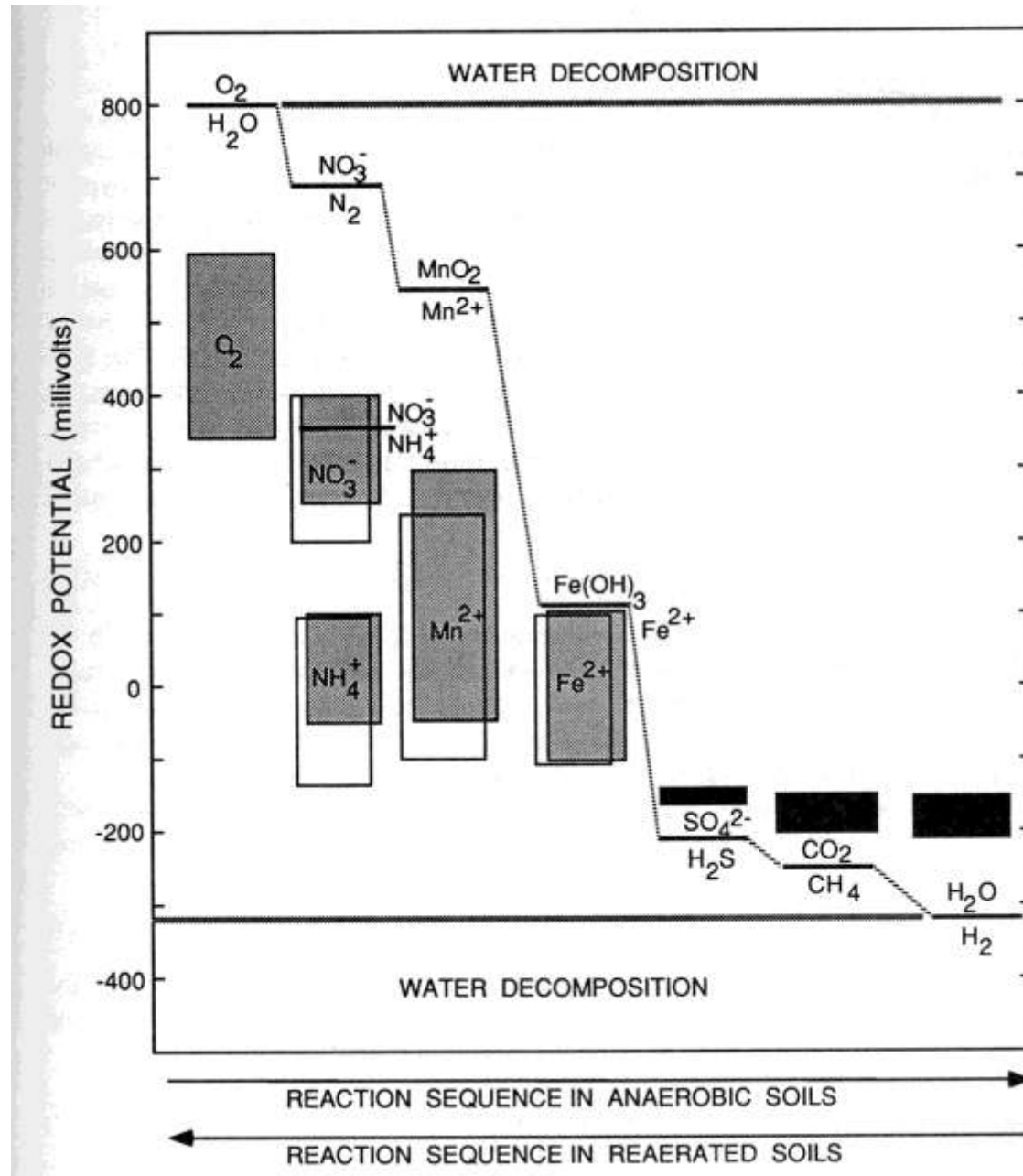


FIGURE 2. Partitioning coefficients (K_d) as a function of soil solution pH for Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn (data calculated from refs 34, 36, 37, 40, 46, and 51–83). The upper and lower lines represent the 95% prediction intervals.

Redoxifolyamatok a talajban (in McBride, 1994)

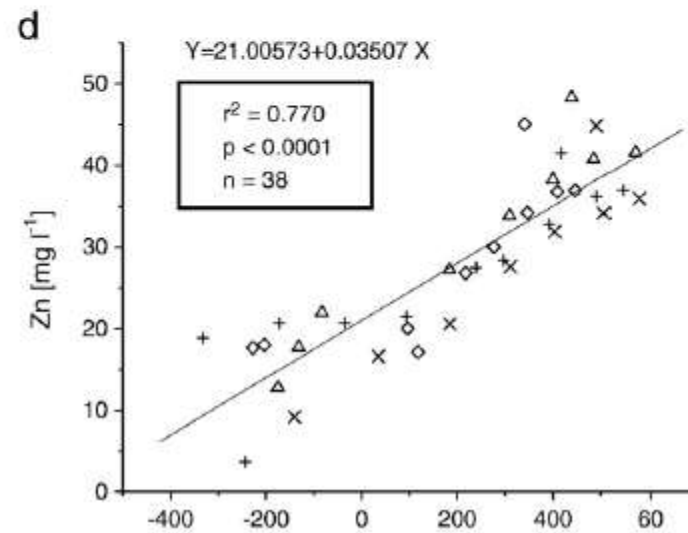
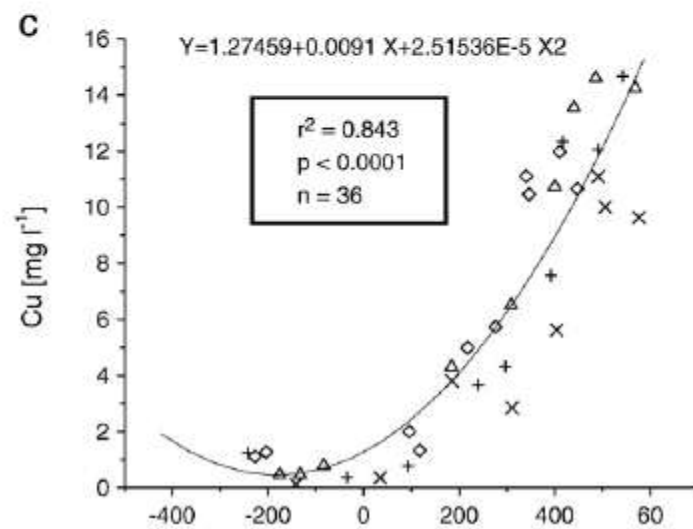
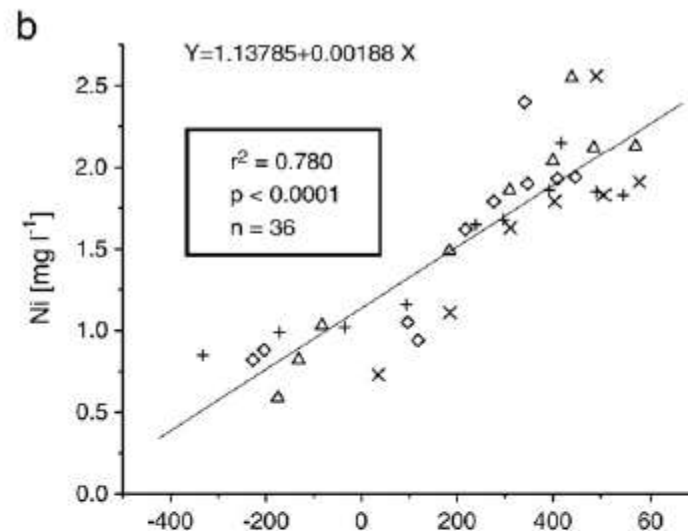
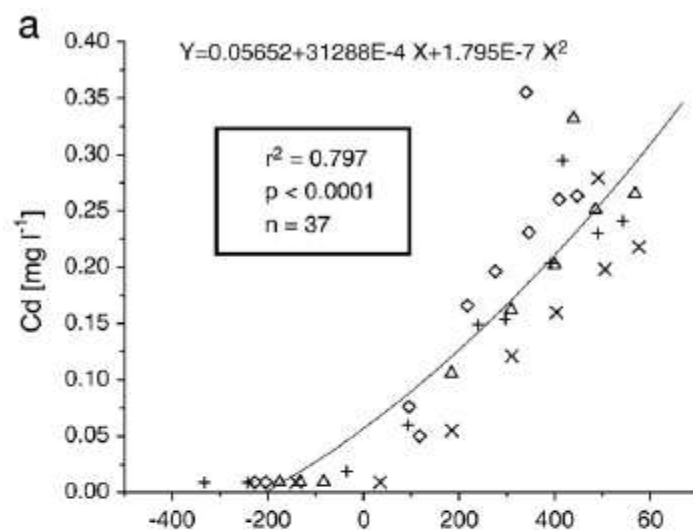


A redoxifolyamatokban résztvevő fontosabb elemek (in Filep, 1988)

5.3. táblázat. A talajok redoxifolyamataiban részt vevő fontosabb elemek (oxigén, szén, nitrogén, kén, mangán) gyakori oxidációs állapota

Elem	Oxidációs állapot	Előfordulás
Oxigén	O^{2-} O^0	víz, szénhidrátok, alumínium-szilikátok molekuláris oxigén (O_2)
Szén	C^{4-} C^0 C^{4+}	alifás és aromás szénhidrogének (névleges oxidációs állapot) szénhidrátok, fehérjék, humusz CO_2
Nitrogén	N^{3-} N^0 N^{3+} N^{5+}	NH_3 , NH_4^+ (ammóniumsók, aminosavak és fehérjék) molekuláris nitrogén (N_2) NO_2^- (nitritek) NO_3^- (nitrátok)
Kén	S^{2-} S^0 S^{6+}	szulfidok (FeS , H_2S) és kéntartalmú aminosavak elemi kén (S) szulfátok (SO_4^{2-})
Mangán	Mn^{2+} Mn^{3+} Mn^{4+}	Mn^{2+} [ion és Mn(II)-vegyületek pl. $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, Mn_2O_3] Mn_3O_4 MnO_2
Vas	Fe^{2+} Fe^{3+}	Fe^{2+} [ion és Fe(II)-vegyületek] Fe^{3+} [ion és Fe(III)-vegyületek]

Nehézfém mobilizáció az Eh függvényében (Frohne et al., 2011)



Eh at pH 5 [mV]

Anionos fémek lehetséges kémiai formái különféle oxidációs állapotban és legfontosabb oxidáló/redukáló fázisai (Cornelis et al., 2008)

Table 3

Redox states of oxyanionic species and their forms of occurrence in alkaline leachates

Element	Oxidation state					
	-II	0	+III	+IV	+V	+VI
As		As ⁰	H ₂ AsO ₃ ⁻ H ₃ AsO ₄ ⁰ Cr(OH) ₄ ⁻		AsO ₄ ³⁻ HAsO ₄ ²⁻	
Cr		Cr ⁰				CrO ₄ ²⁻
Se	HSe ⁻	Se ⁰		SeO ₃ ²⁻		SeO ₄ ²⁻
Mo		Mo ⁰				MoO ₄ ²⁻
Sb		Sb ⁰	Sb(OH) ₄ ⁻ Sb(OH) ₃ ⁰		Sb(OH) ₆ ⁻	
V		V ⁰	V(OH) ₂ ⁺	VO(OH) ₂ ⁺	VO ₄ ³⁻	
W		W ⁰				WO ₄ ²⁻

Element	Oxidizing agents	Reducing agents
As	MnO ₂ O _{2(ads-Fe(OH)3)}	<u>HS⁻</u>
Cr	MnO ₂	Organic matter;
	<u>O_{2(ads-CaO)}</u> O ₂	<u>Fe⁰, H₂, Al⁰, Fe^{II} – compounds</u>
Se	MnO ₂	Fe ⁰ , Fe ^{II} – compounds
Sb	MnO ₂ , O _{2(ads-Fe(OH)3)}	HS ⁻
V	O _{2(ads-Al₂O₃)} O ₂	Organic matter, HS ⁻

Az E_h -pH összefüggés (in McBride, 1994)

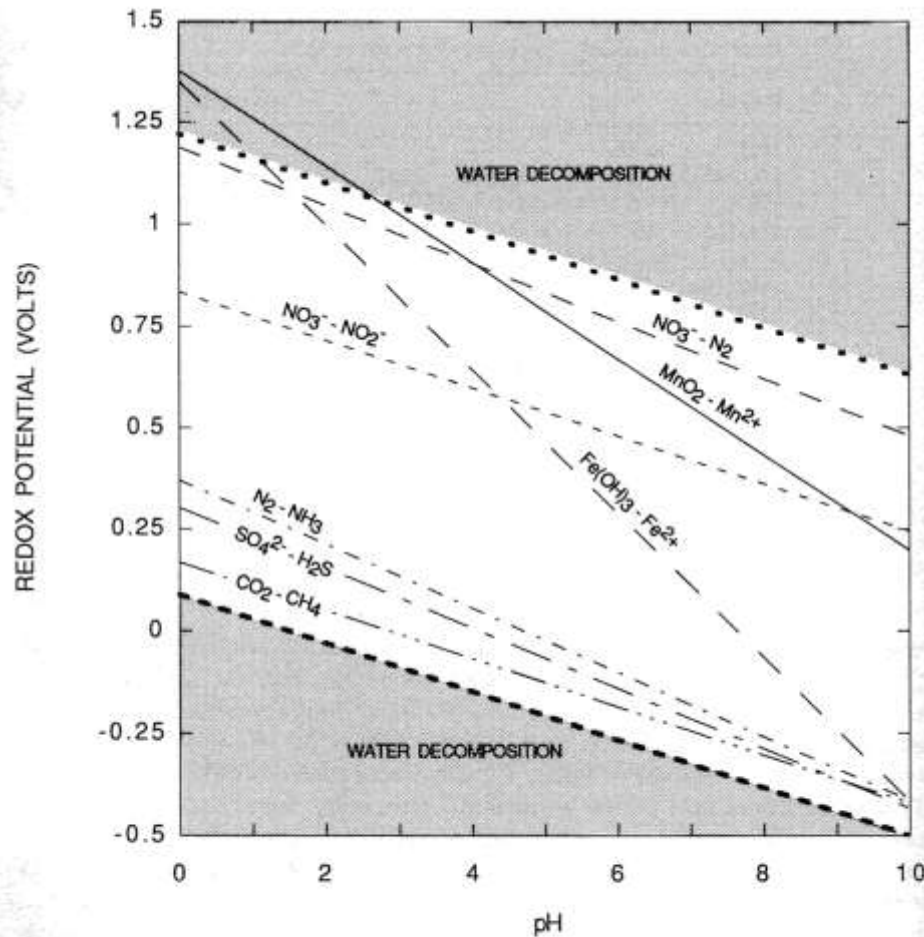


Figure 7.1. The relationship of redox potential, E_h , to pH for important half-cell reactions in water. The bold broken lines denote the E_h at which water is oxidized to O_2 (upper line) or reduced to H_2 (lower line).

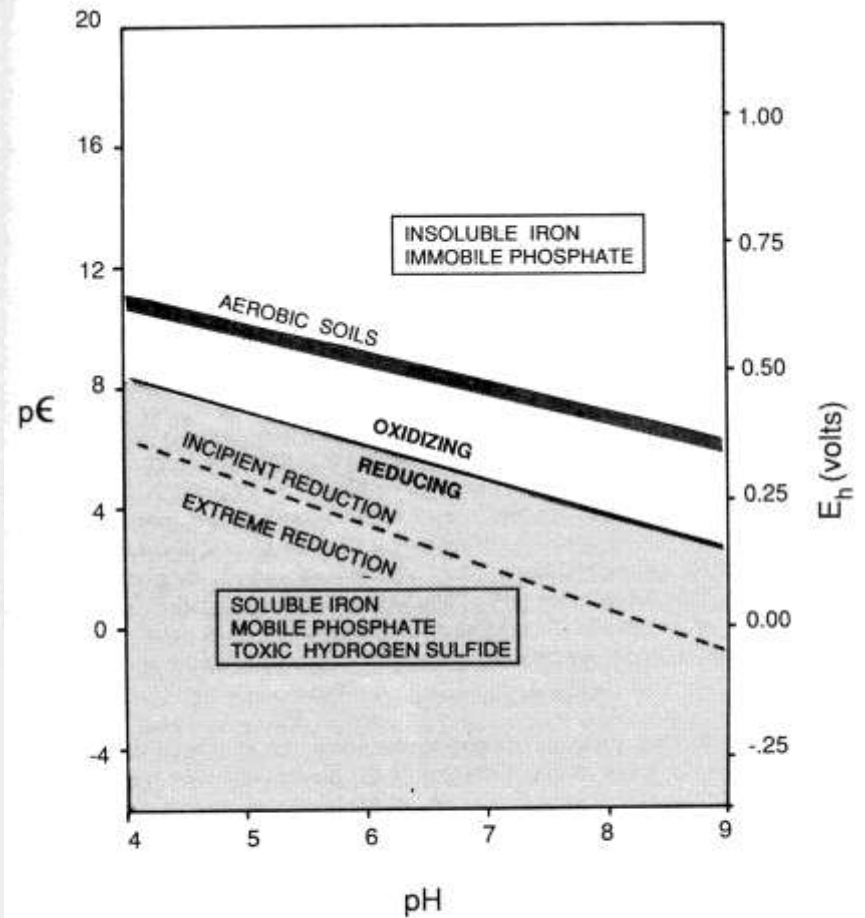
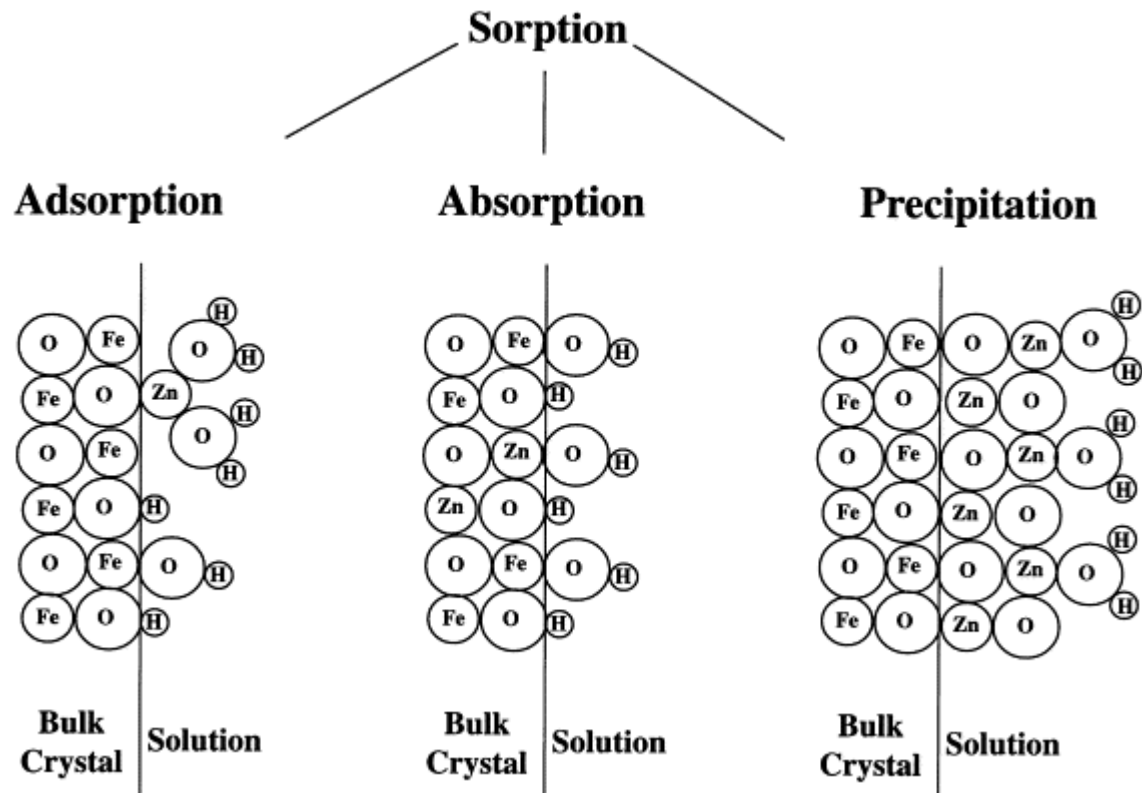
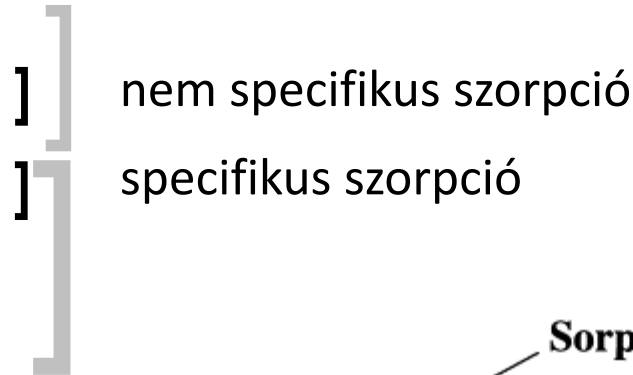


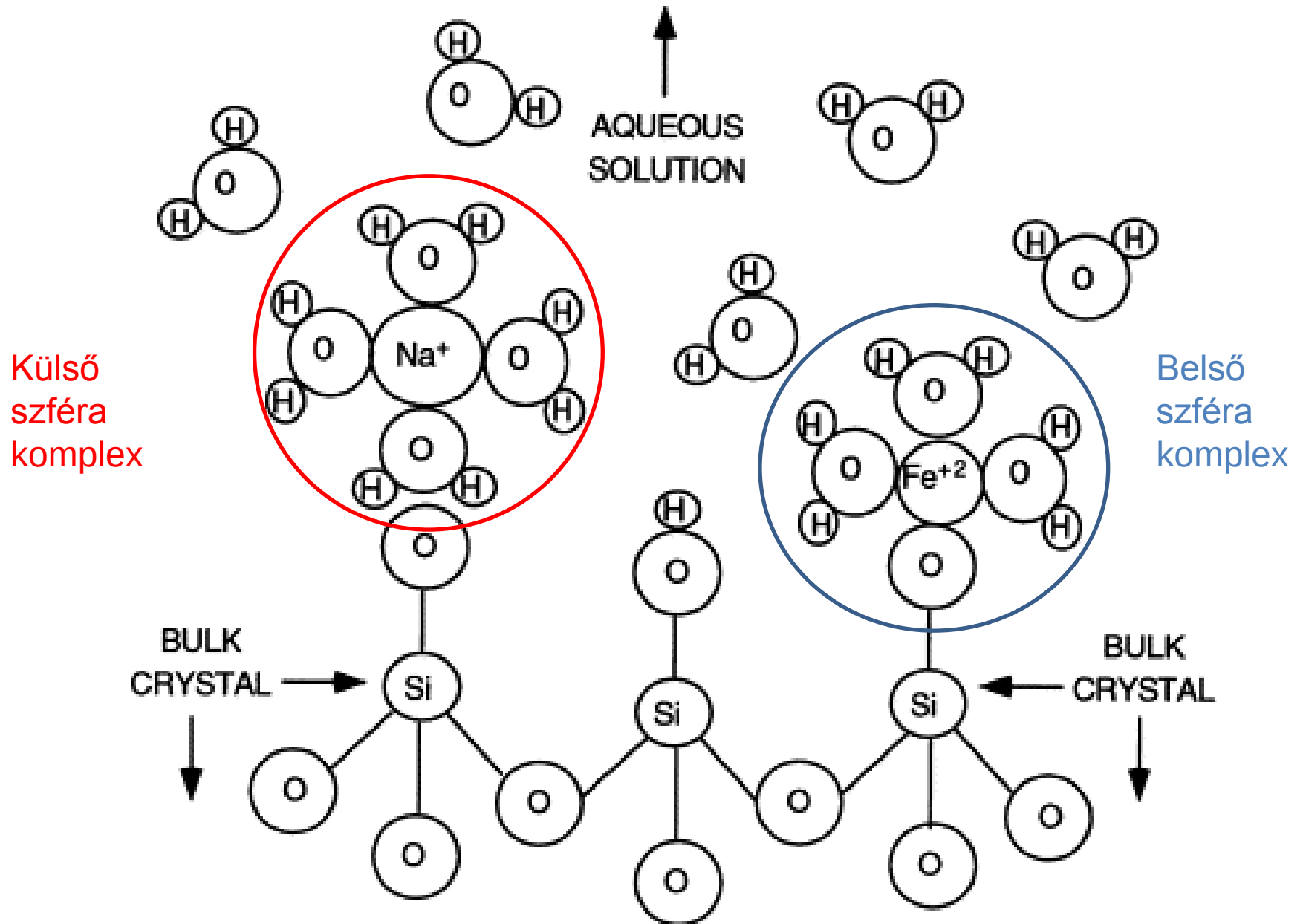
Figure 7.6. Estimated degrees of soil oxidation and reduction, based on pe -pH or E_h -pH values. The broad line labeled "aerobic soils" is the pe -pH relationship measured by electrode in aerated soils. (Data from P. R. Hesse. 1971. *A Textbook of Soil Chemical Analysis*. New York: Chemical Publishing; and W. L. Lindsay. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. New York: Wiley.)

Kémiai elemek megkötődési formái (Koretsky, 2000)

- Fizikai szorpció
- Ioncsere
- Kemisorpció/Adsorpció
- Kicsapódás
- Abszorpció/Fixáció

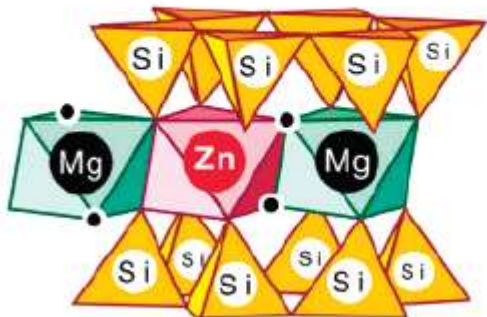


Külső és belső szféra komplexek (Koretsky, 2000)

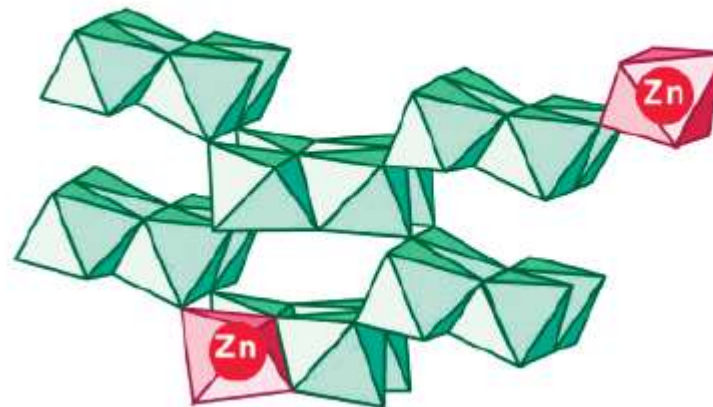


Cinkionok megkötődési modellje talajfázisokon (Manceau et al., 2003)

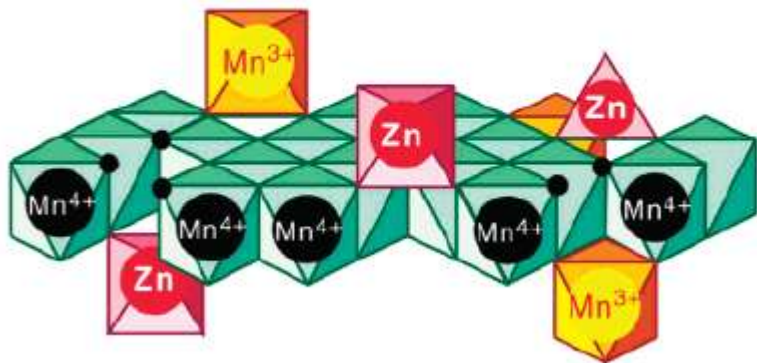
Zn-containing phyllosilicate (ZnPh)



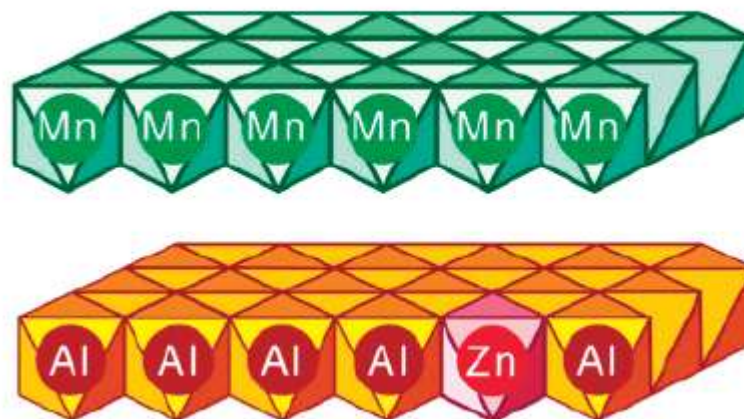
Zn-sorbed goethite (ZnGt)



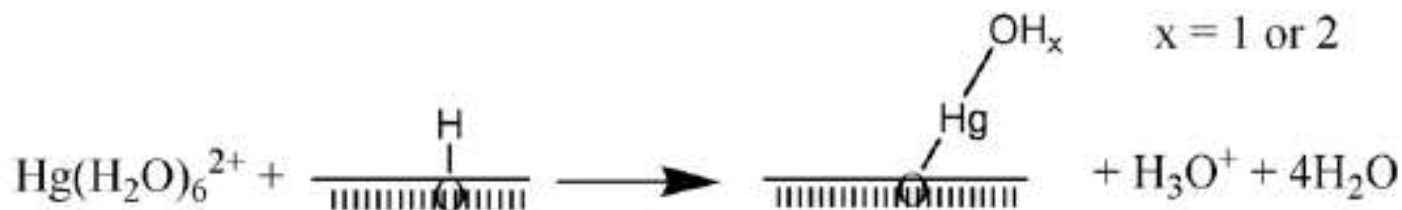
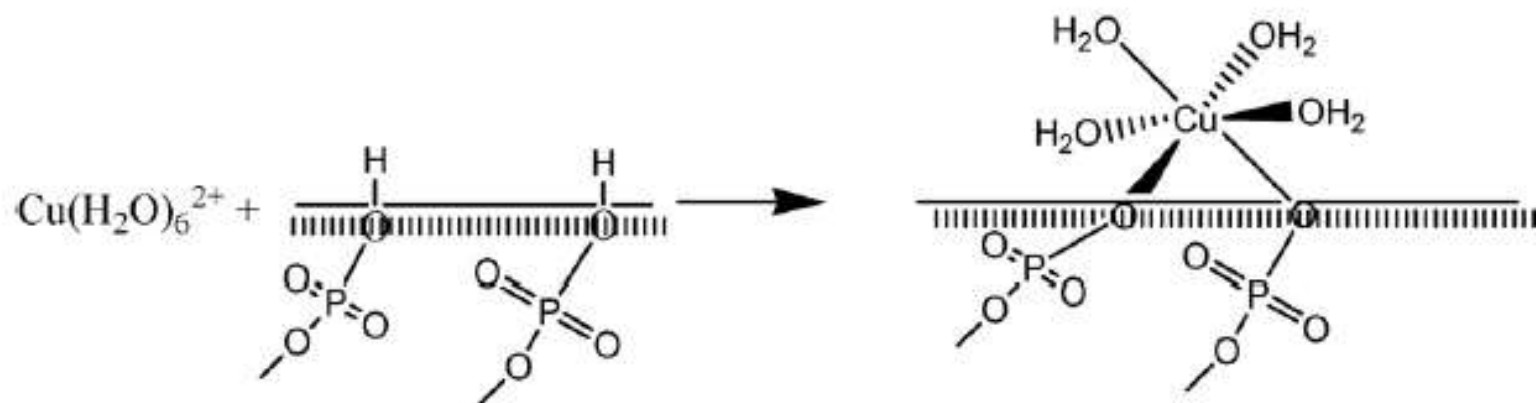
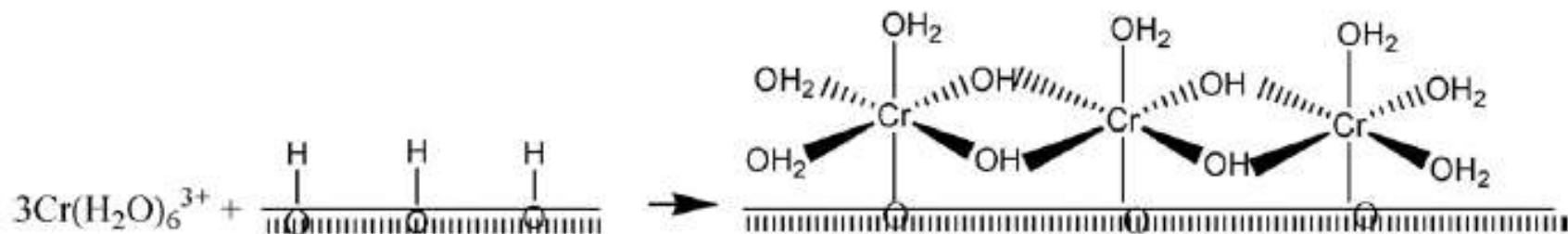
Zn-sorbed birnessite (ZnBi)



Zn-containing lithiophorite (ZnLi)



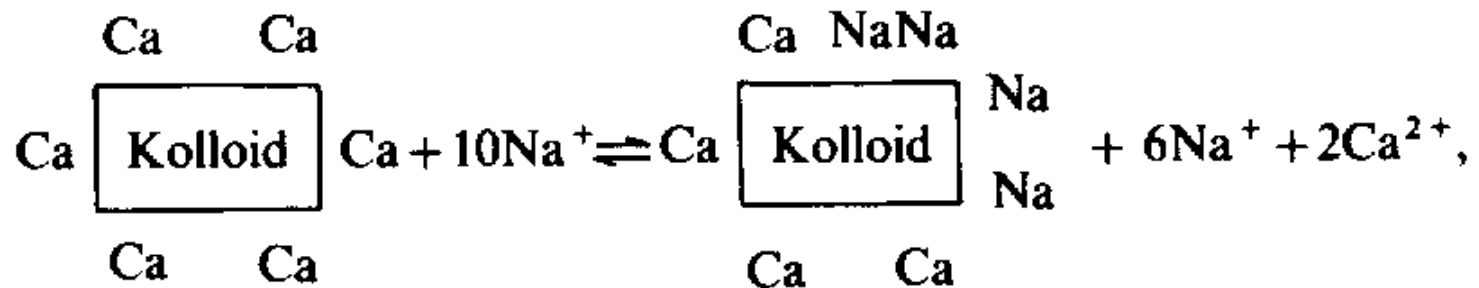
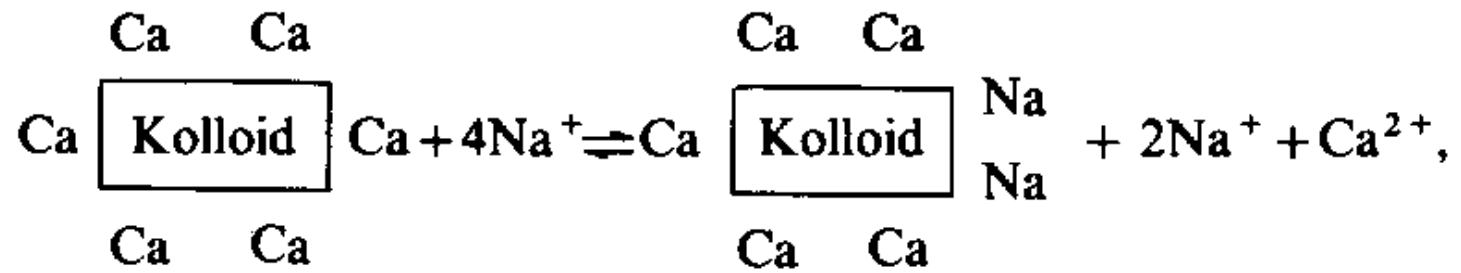
Nehézfémek megkötődési formái agyagásványokon (Sajidu et al 2008.)



Ioncsere

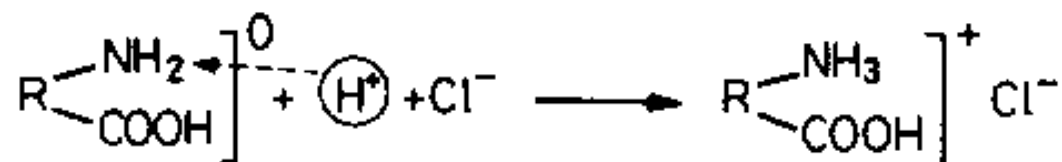
- Sztöchiometriai reakció - egyenértékű cserélődés
- Nem feltétlenül teljes cserélődés zajlik
- Dinamikus egyensúlyra vezet
- Elektrosztatikus erők hatnak (Coulomb-erő)
- Egyensúly esetén a cserélő és a cserélt ion is jelen van az oldatban és a szilárd fázison is
- Az ionok abszolút és relatív mennyisége nem egyenlő az oldatban és a szilárd fázison
- Kicserélhető – reverzibilis folyamat
- A folyamat nem módosítja a kolloid töltését

loncsere (Filep, 1988)

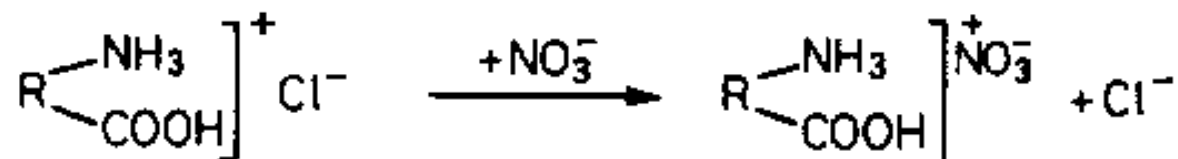


Nem specifikus adszorpció humuszanyagokon (Filep, 1988)

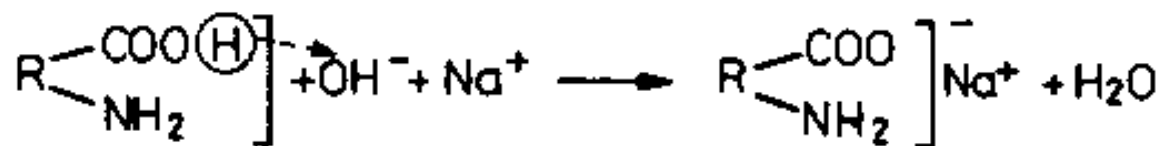
a) Anionadszorpció



anioncsere



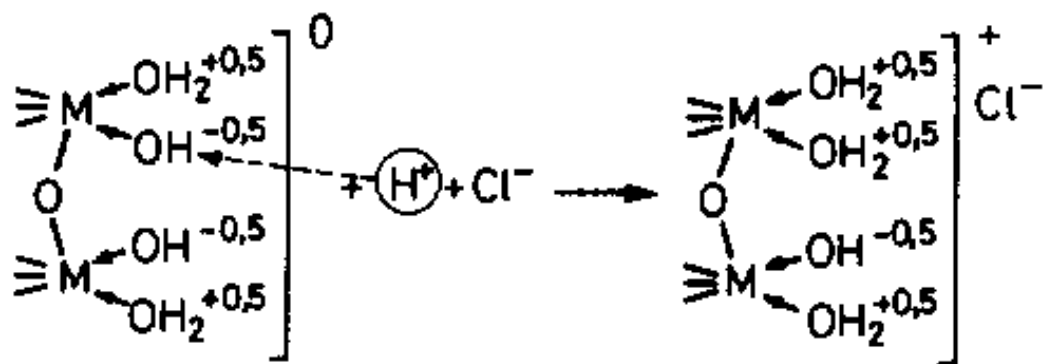
b) Kationadszorpció



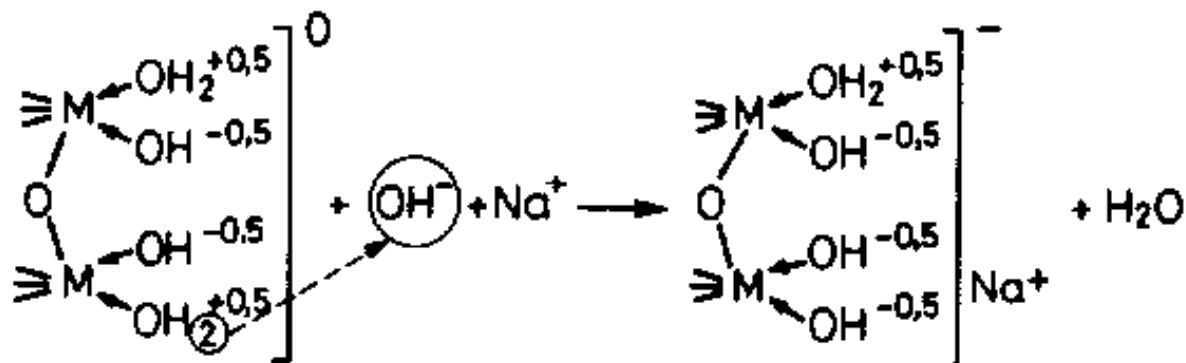
7.19. ábra. A nem specifikus anion- és kationadszorpció vázlata humusz anyagoknál

Nem specifikus adszorpció ásványi kolloidokon (Filep, 1988)

a) Nem specifikus anionadszorpció (pH < IEP)



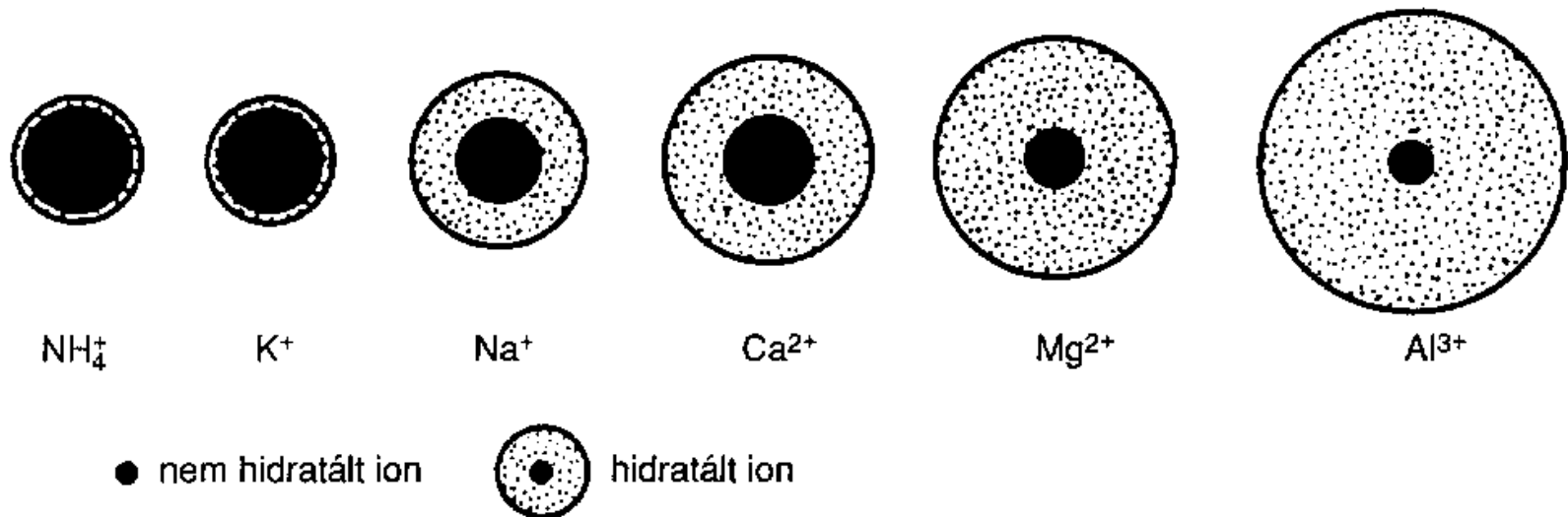
b) Nem specifikus kationadszorpció (pH > IEP)



7.18. ábra. Nem specifikus anion- és kationadszorpció változó töltésű ásványi kolloidokon

Az ioncserét befolyásoló tényezők – az ion tulajdonságai

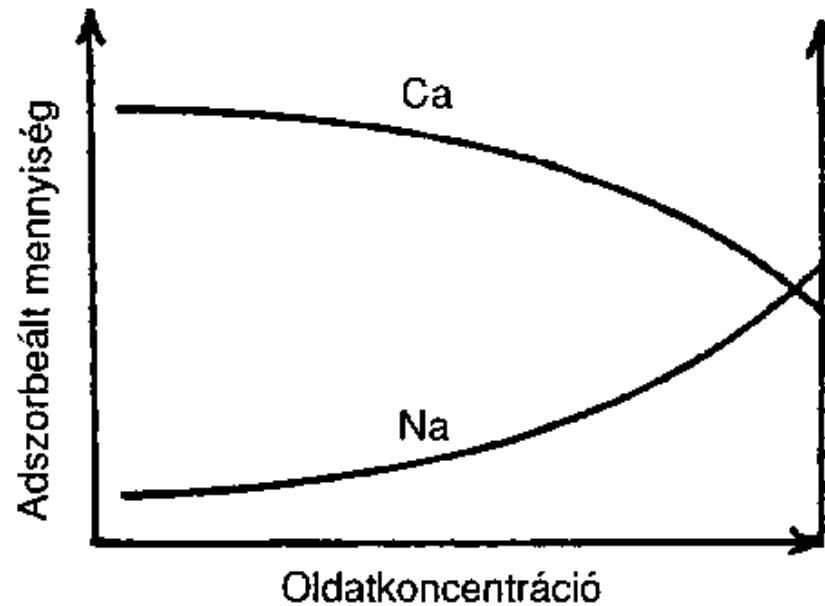
- méret
- vegyérték
- töltéssűrűség
- hidratburok



7.7. ábra. A talajban gyakori kationok méretének összehasonlítása

Az ioncserét befolyásoló tényezők – az oldat és a megkötő fázis tulajdonságai

- oldatbeli koncentráció
- oldatösszetétel
- felületen kötött ionok mennyisége és minősége
- felület heterogenitása



7.8. ábra. A vegyérték hatásának csökkenése, ill. növekedése a talajoldat koncentrációjának változásakor

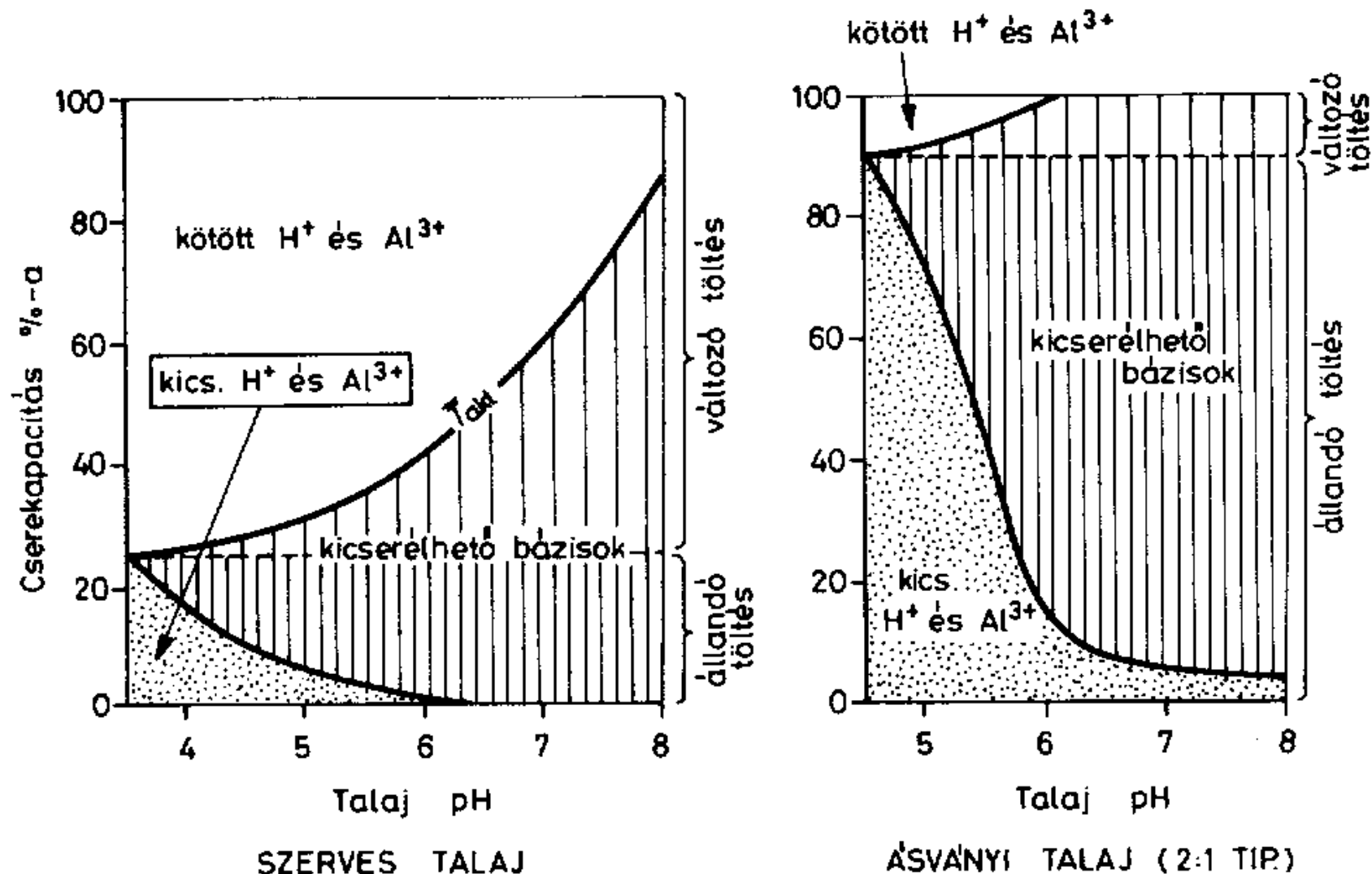
A fontosabb talajalkotók kationcserélő képessége (Stefanovits et al., 1999)

7.6. táblázat. A fontosabb talajkolloidok kationcsere-kapacitása

Talajkolloid	Kationcserélő kapacitás (T), mgeé/100 g (= cmol (+) · kg ⁻¹)
Kaolinit	5–15
Illit	20–40
Vermikulit	120–200
Montmorillonit	60–120
Klorit	10–40
Allofánok	50–100
Vasoxidhidroxid	3
Humusz a talajban	200–300
Humuszsavak	800–900

Textúra osztály	T mgeé/100 g (cmol(+) · kg ⁻¹)
homok	< 5
homokos vályog	5–10
vályog	10–20
agyagos vályog	20–30
agyag	> 30

A talaj kationcserélő képessége (Stefanovits et al., 1999)

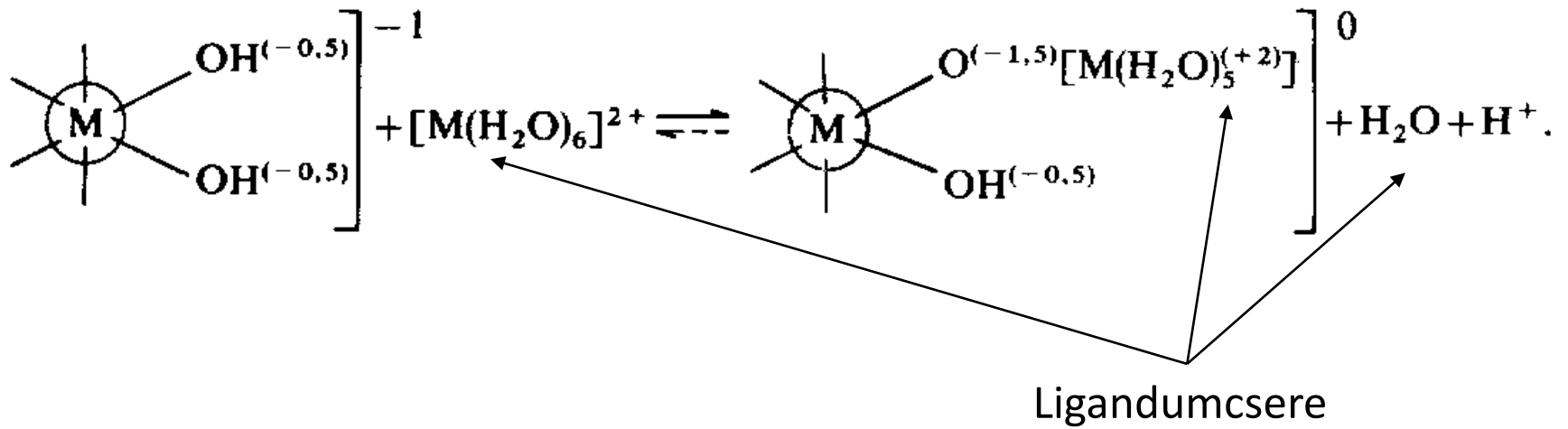


7.8. ábra. Egy szerves és egy montmorillonitban gazdag ásványi talaj aktuális cserekapacitásának, a bázistelítettségének pH-tól függő változása Mehlich (cit. [8]) szerint

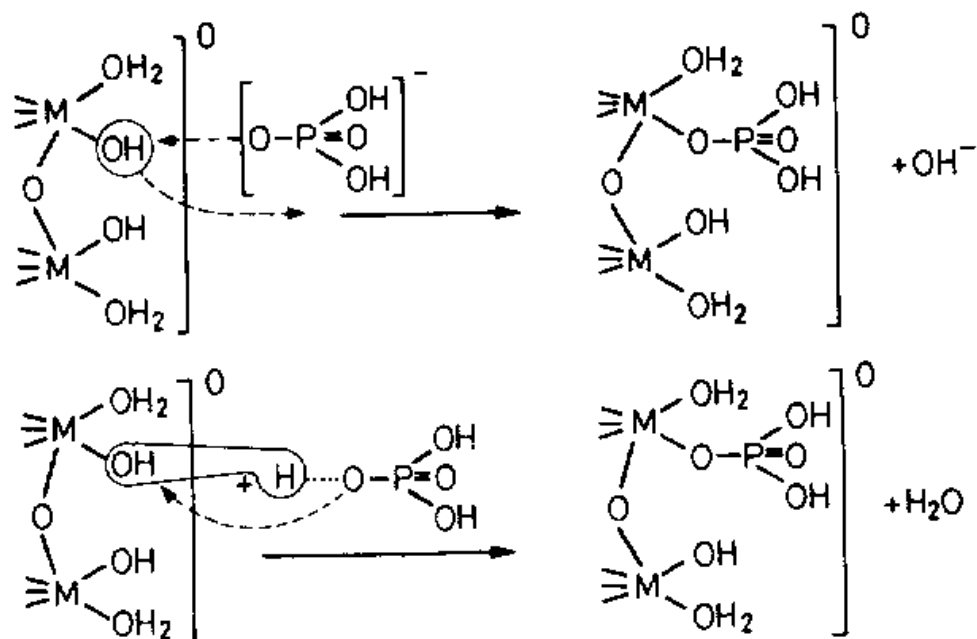
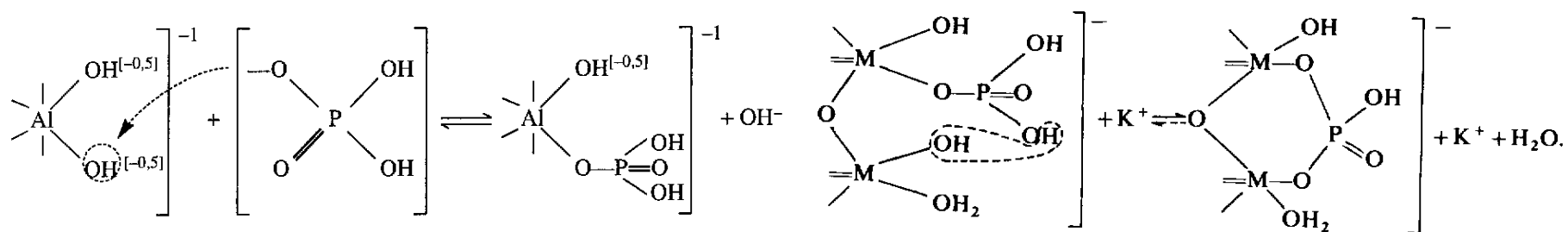
Kemisorpció

- Specifikus a megkötődő ion és a megkötő felület szempontjából is
- Bármilyen töltésű felületen végbemehet
- Az adszorpció annyi protont/OH-iont eredményez, ahány töltésnyi kation/anion megkötődött
- A folyamat módosíthatja a kolloid töltését
- Sztatikus egyensúlyra vezet
- Kémiai kötés jön létre (kovalens kötés)
- Kvázi irreverzibilis folyamat – a deszorpció sokkal lassabb, mint az adszorpció
- Tágabb értelemben a felületi kicsapódás is ide tartozik

Specifikus kation-adszorpció: ligandumcsere (Filep, 1988)



Specifikus anion-adszorpció: ligandumcsere (Filep, 1988)



7.22. ábra. Specifikus anionadszorpció elektromosan semleges felületen [33]

Megkötődést befolyásoló tényezők – a felület tulajdonságai (McBride, 1994)

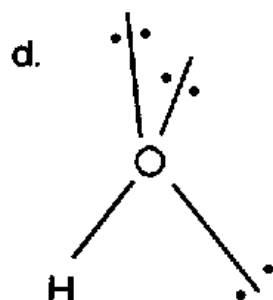
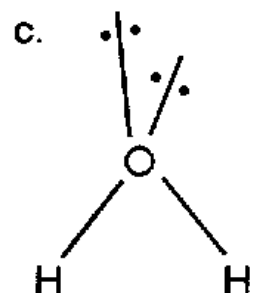
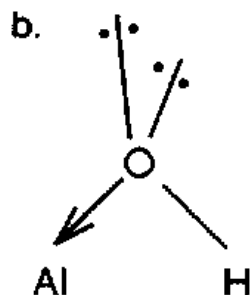
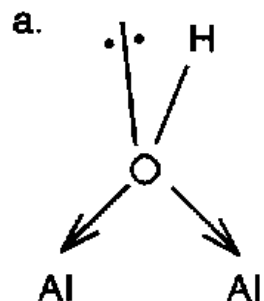


Table 4.1. Acid Dissociation Constants of Oxide Surface OH Groups

Group	pK_1^a	pK_2^b	Valence/Coordination No.
$>Si-OH$	<2	6–7	$+ \frac{1}{2} = 1$
$>Ti-OH$	3–4	7–9	$+ \frac{1}{2} = 0.67$
$>Fe-OH$	6.5	9	$+ \frac{1}{2} = 0.5$
$>Al-OH$	5–7.5	8–10	$+ \frac{1}{2} = 0.5$

$^a K_1 = \{S-OH\}[H^+]/\{S-OH_2^+\}$ (S is the metal ion of the particular surface group).

$^b K_2 = \{S-O^-\}[H^+]/\{S-OH\}$.

Source: Adapted from P. W. Schindler and W. Stumm. 1987. The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals. In W. Stumm (ed.), *Aquatic Surface Chemistry*. New York: Wiley.

Az O atom kötési környezetei

Megkötődést befolyásoló tényezők – a megkötő fázis minősége (McLaren et al., 1981)

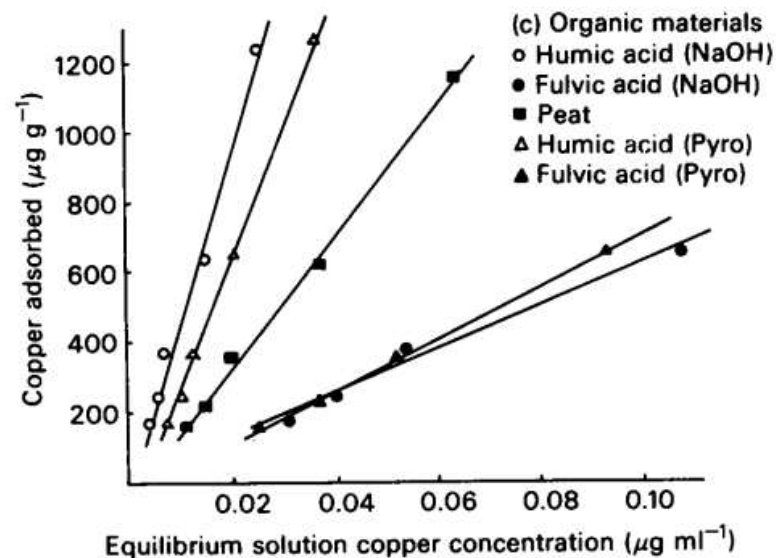
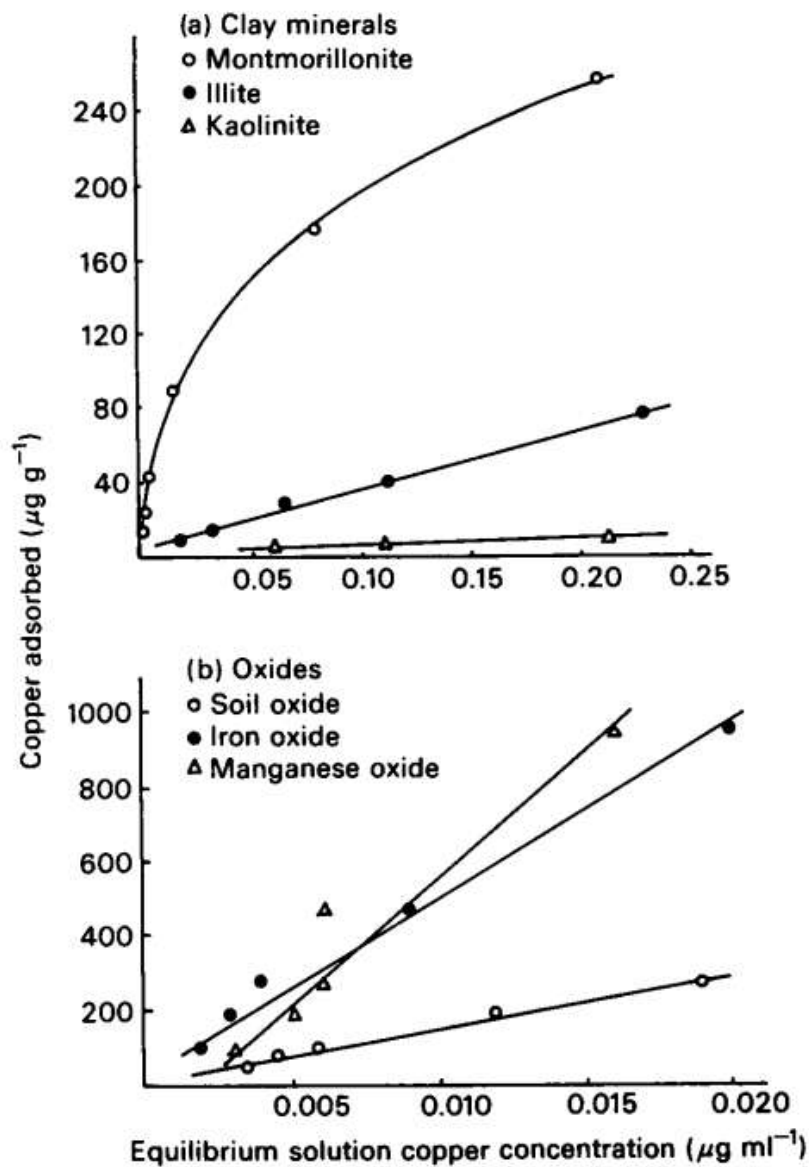
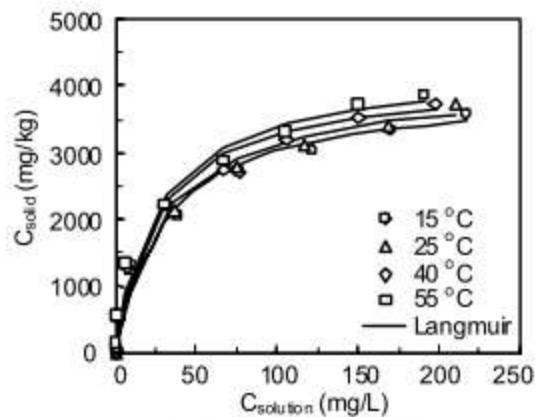
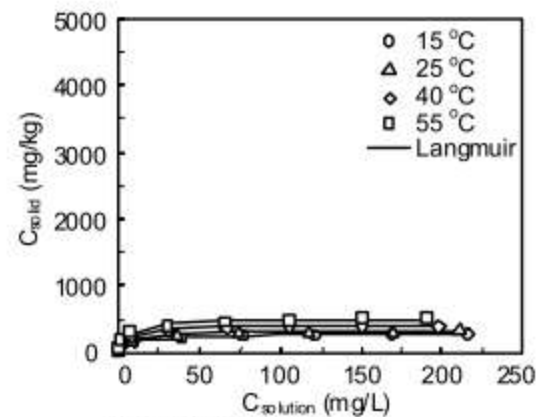


FIG. 3. Copper adsorption isotherms for soil materials.

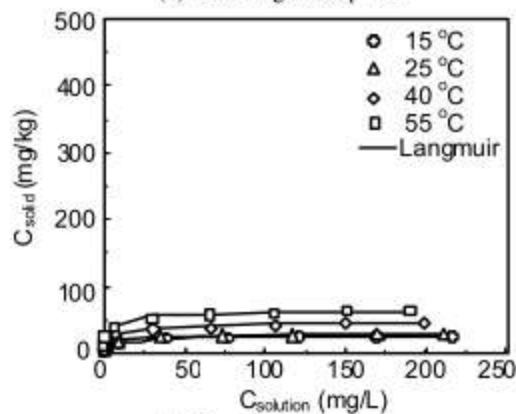
Megkötődést befolyásoló tényezők – a megkötő fázis minősége (Do és Park, 2011)



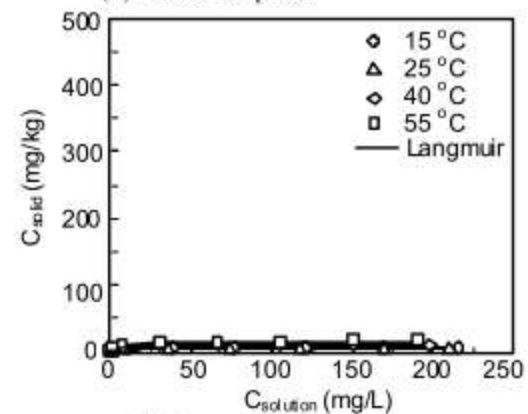
(a) Exchangeable phase



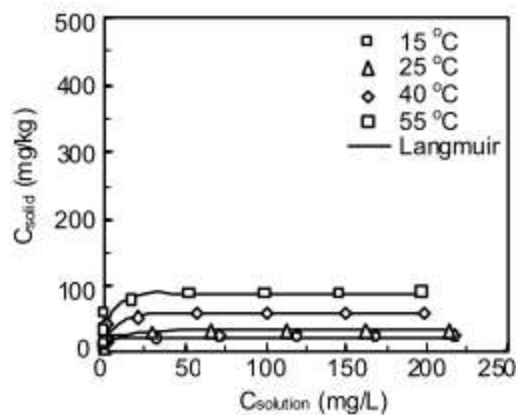
(b) Carbonate phase



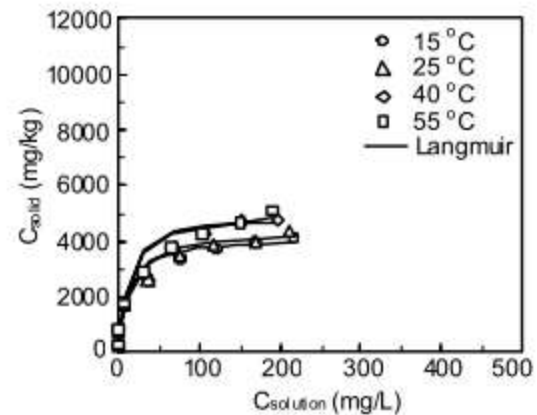
(c) Mn-oxide phase



(d) Organic phase



(e) Fe-oxide phase



(f) Bulk sample

Fig. 4. Langmuir adsorption isotherms of each phase of Cd

Megkötődést befolyásoló tényezők – a megkötő fázis minősége: bekérgezések jelenléte (Zhuang és Yu., 2002)

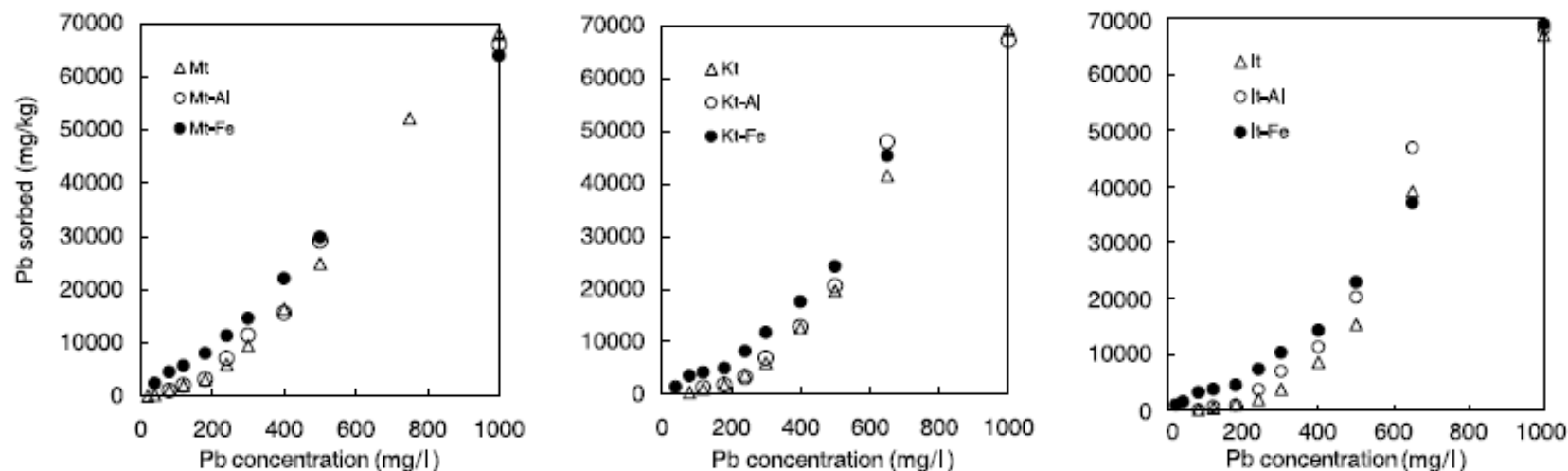


Fig. 2. Effects of Fe-oxide and Al-oxide coatings on Pb sorption on the surfaces of montmorillonite (Mt), kaolinite (Kt) and illite (It).

Megkötődést befolyásoló tényezők – a fémion típusa (Welp és Brümmer, 1998)

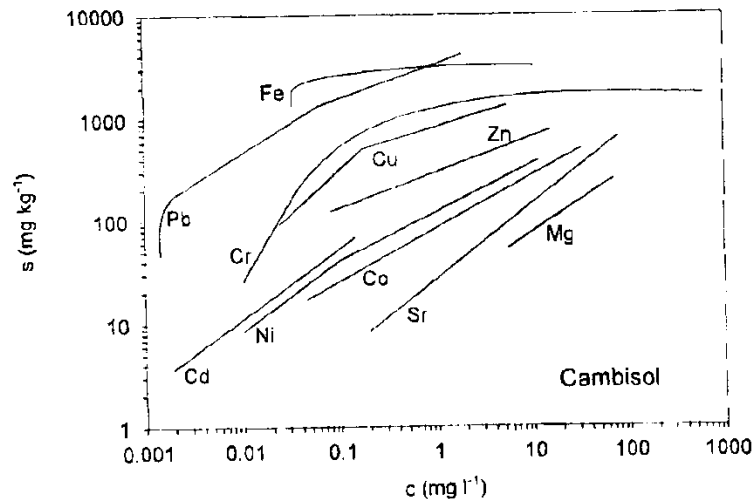


Figure 8: Q/I relations for ten metals and soil samples from the Ap horizon of an Eutric Cambisol (c , metal concentration in the soil solution; s , amount of metal adsorbed by the soil sample or precipitated including the EDTA extractable native fraction; lines fitted by hand).

Abbildung 8: Q/I-Beziehungen für zehn Metalle und Bodenproben aus dem Ap-Horizont einer Braunerde (c : Metallkonzentration in der Bodenlösung; s : adsorbierte und/oder gefällte Metallmenge inklusive der mit EDTA extrahierbaren natürlichen Gehalte; Linien per Hand angepaßt).

Table 2: Sequences of the K_F values (mg kg^{-1}) for nine metals in four topsoil samples (sorption classes: A, very low, $K_F < 2$; B, low, K_F 2–20; C, medium, 20–50; D, high, 50–200; E, very high, > 200 ; *: values extrapolated).

Tabelle 2: Reihenfolge der K_F -Werte (mg kg^{-1}) von neun Metallen in vier Oberbodenproben.

Haplic Podzol			Fimic Anthrosol			Eutric Cambisol			Calcaric Regosol		
metal	K_F	class	metal	K_F	class	metal	K_F	class	metal	K_F	class
Sr	0.6	A	Mg	1.9*	A	Mg	3.9*	B	Mg	19*	B
Mg	0.9*	A	Sr	3.1	B	Sr	6.4	B	Sr	21	C
Co	1.1	A	Co	10	B	Co	25	C	Ni	120	D
Zn	1.8	A	Zn	19	B	Ni	34	C	Co	143	D
Ni	2.4	B	Ni	21	C	Cd	104*	D	Cr	185	D
Cd	2.5	B	Cd	38*	C	Zn	109	D	Zn	301	E
Cu	30	C	Cu	262	E	Cu	442	E	Cd	405*	E
Cr	45	C	Cr	473	E	Cr	746	E	Cu	1200*	E
Pb	76	D	Pb	925	E	Pb	2540	E	Pb	4110	E

Megkötődést befolyásoló tényezők – az ionok minősége: ionpotenciál és elektronegativitás

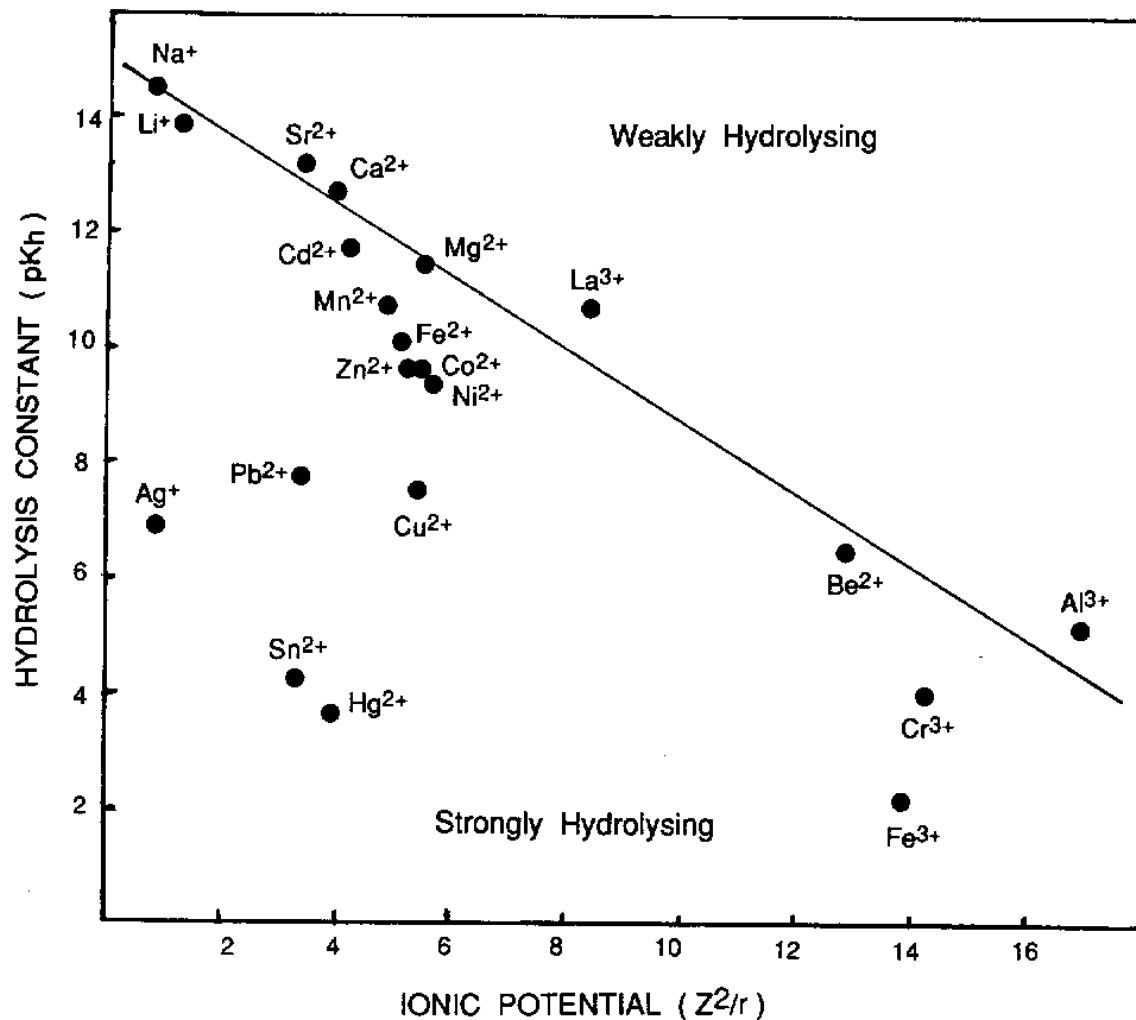
Rend- szám	Jel	Atomsúly	Rádusz (Å)	Ionpotenciál	Ek-érték	Ek × 256,1 (zárójelben új érték)	Paragén érték	Atom-, ill. ionfajsúly	Elektron- sűrűség	Elektro- negativitás
23	V	51,0	1,30	—	—	—	—	5,54	2,49	—
	V ³⁺	—	0,65	4,62	5,32	1386	—	44,23	17,68	1,35
	V ⁴⁺	—	0,61	—	—	—	—	53,58	19,72	1,6
	V ⁵⁺	—	0,40	12,50	15,12	3873	5	190,11	67,13	—
24	Cr	52,0	1,25	—	—	—	—	6,36	2,94	—
	Cr ³⁺	—	0,64	—	—	—	—	47,41	19,28	1,6
	Cr ⁶⁺	—	0,35	—	—	—	—	288,94	100,12	2,1
25	Mn	54,9	1,18	—	—	—	—	7,98	3,64	—
	Mn ²⁺	—	0,91	2,20	2,0	512	3	17,39	7,32	1,4
	Mn ³⁺	—	0,70	—	—	—	—	38,25	15,46	(1,5)
	Mn ⁴⁺	—	0,52	7,69	9,10	2331	—	94,94	35,80	—
	Mn ⁷⁺	—	0,35	—	—	—	—	304,76	99,92	(2,3)
26	Fe	55,85	1,24	—	—	—	—	6,99	3,25	—
	Fe ²⁺	—	0,83	2,41	2,12	543	6	23,31	10,05	1,65
	Fe ³⁺	—	0,67	4,48	5,15	1319	—	44,29	18,30	1,8
27	Co	58,9	1,25	—	—	—	—	7,20	3,31	—
	Co ²⁺	—	0,82	2,44	2,15	551	5	25,54	10,85	1,7
	Co ³⁺	—	0,65	—	—	—	—	52,07	21,22	—
28	Ni	58,7	1,24	—	—	—	—	7,35	3,42	—
	Ni ²⁺	—	0,78	2,56	2,18	558	8	29,57	13,22	1,7
29	Cu	63,6	1,28	—	—	—	—	7,23	3,30	—
	Cu ⁺	—	0,96	1,04	0,70	179	0,7	17,14	7,56	1,8
	Cu ²⁺	—	0,83	2,41	2,10	538	2	26,63	11,31	2,0
30	Zn	65,4	1,33	—	—	—	—	6,65	3,05	—
	Zn ²⁺	—	0,83	2,41	2,20	565	2	27,30	11,72	1,5
33	As	74,9	1,25	—	—	—	—	9,16	4,03	—
	As ³⁺	—	0,69	—	—	—	—	54,52	21,70	2,0
	As ⁵⁺	—	(0,40) 0,47	10,64	15,20	3891	—	(279,52) 178,79	64,27	2,2
34	Se	79,0	1,16	—	—	—	—	12,08	5,20	—
	Se ²⁺	—	1,91	1,05	1,05	282	1	2,71	1,23	2,4
	Se ⁶⁺	—	0,35	—	—	—	—	438,42	155,43	—
42	Mo	96,0	1,36	—	—	—	—	9,11	3,98	—
	Mo ⁴⁺	—	0,68	5,88	8,50	2177 (2027)	9	72,97	29,26	(1,6)
	Mo ⁶⁺	—	0,62	—	—	—	—	95,48	35,81	—
48	Cd	112,4	1,49	—	—	—	—	8,11	3,46	—
	Cd ²⁺	—	1,03	1,94	2,0	512	1,8	24,61	10,06	1,5

Pb
Pb⁺
Pb²⁺
Pb⁴⁺

1,51
4,77

1,6
1,8

Megkötődést befolyásoló tényezők – az ionok minősége: ionpotenciál és hidrolizáló képesség



Hidratációs energia
(kJ/mól)/hidratált
ionsugár (nm)

Pb = -1481/0,401

Cd = -1807/0,426

Ni = -1980/0,430

Zn = -2046/0,419

Cu = -2100/0,404

Cr = -4010/0,461

Fémek hidrolizáló képessége az ionpotenciál függvényében

(McBride, 1994)

Megkötődést befolyásoló tényezők – az ionok minősége: elektronegativitás és sav-bázis tulajdonságok összefüggése a fém-szerves komplexek képződésével

(McBride, 1994)

Table 4.3. Observed Order of Affinity of Divalent Metal Ions for Soil Organic Matter Related to Electronegativity

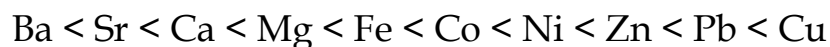
Affinity sequence	Cu	>	Ni	>	Pb	>	Co	>	Ca ^a	>	Zn	>	Mn	>	Mg
Electronegativity (Pauling)	2.0		1.91		1.87		1.88		1.00		1.65		1.55		1.31

^aThe affinity of humus for the essential macronutrients, Ca²⁺ and K⁺, is (fortunately for plants and animals) higher than electronegativity would predict, suggesting that certain complexing or chelating groups in humus select for these metals on the basis of ionic size.

Table 1.3. Classification of Lewis Acids and Bases According to the Pearson Hardness Concept

	Acids	Bases
Hard	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ Ti ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Al ³⁺ Si ⁴⁺	NH ₃ , R–NH ₂ (amines) H ₂ O, OH [–] , O ^{2–} , R–OH (alcohols) CH ₃ COO [–] , CO ₃ ^{2–} , NO ₃ [–] , PO ₄ ^{3–} , SO ₄ ^{2–} , F [–]
Borderline	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	C ₆ H ₅ NH ₂ (aniline and other aromatic amines) C ₅ H ₅ N (pyridine), NO ₂ [–] , SO ₃ ^{2–} , Br [–]
Soft	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ⁺ , Hg ²⁺	CN [–] , CO, S ^{2–} , R–SH (sulfhydryl), R–S [–]

Irving-Williams sorozat:

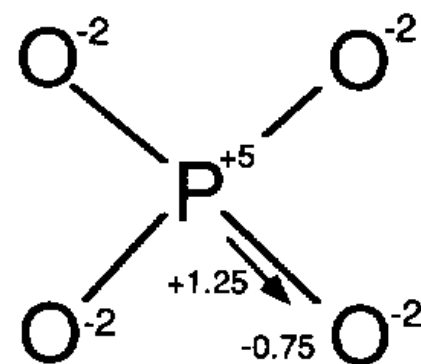


Megkötődést befolyásoló tényezők – az anionok tulajdonságai: töltésmegosztás, elektronegativitás (McBride, 1994)

Table 4.2. Chemical Characteristics of Important Anions in Soil Chemistry^a

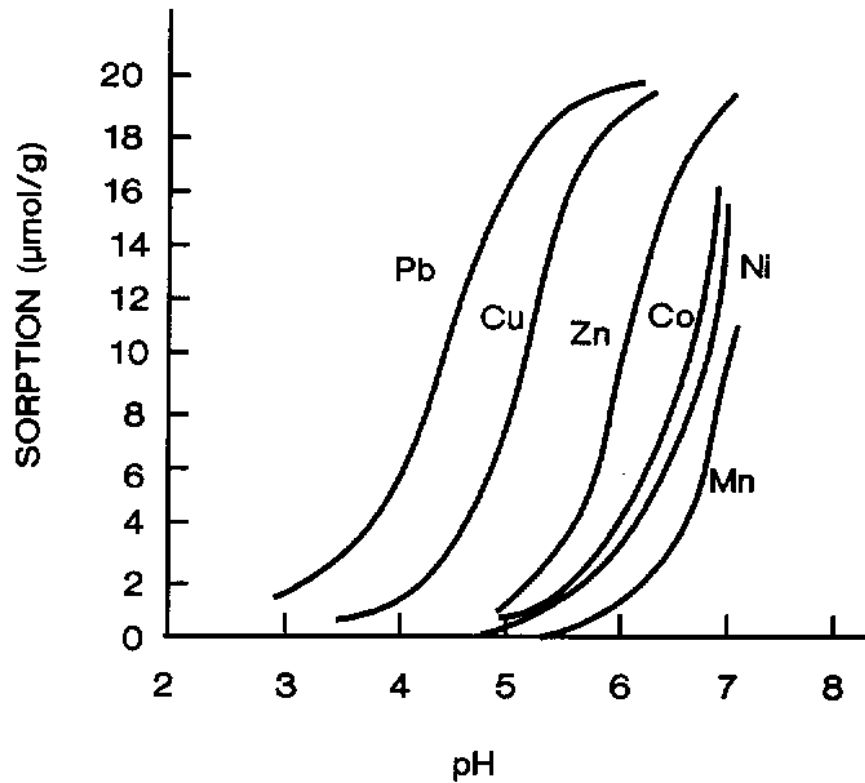
Oxyanion	Formula	“Shared Charge”	Electronegativity
Borate	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	$\frac{3}{4} = 0.75$	2.04
Silicate	SiO_4^{4-}	$\frac{3}{4} = 1.0$	1.90
Hydroxyl	OH^-	$\frac{1}{4} = 1.0$	2.2
Phosphate	PO_4^{3-}	$\frac{3}{4} = 1.25$	2.19
Arsenate	AsO_4^{3-}	$\frac{3}{4} = 1.25$	—
Selenite	SeO_3^{2-}	$\frac{3}{4} = 1.33$	—
Carbonate	CO_3^{2-}	$\frac{3}{4} = 1.33$	2.55
Molybdate	MoO_4^{2-}	$\frac{3}{4} = 1.5$	2.35
Chromate	CrO_4^{2-}	$\frac{3}{4} = 1.5$	—
Sulfate	SO_4^{2-}	$\frac{3}{4} = 1.5$	2.58
Selenate	SeO_4^{2-}	$\frac{3}{4} = 1.5$	—
Nitrate	NO_3^-	$\frac{3}{4} = 1.67$	3.04
Perchlorate	ClO_4^-	$\frac{3}{4} = 1.75$	3.16
<i>Halide</i>			
Fluoride	F^-	—	3.98
Chloride	Cl^-	—	3.16
Bromide	Br^-	—	2.96
Iodide	I^-	—	2.66

^aThe shared charge and the electronegativity (Pauling) are properties of the oxygen atom (Lewis base) and central atom of the oxyanion, respectively. For the halide anions, shared charge is not a meaningful concept.



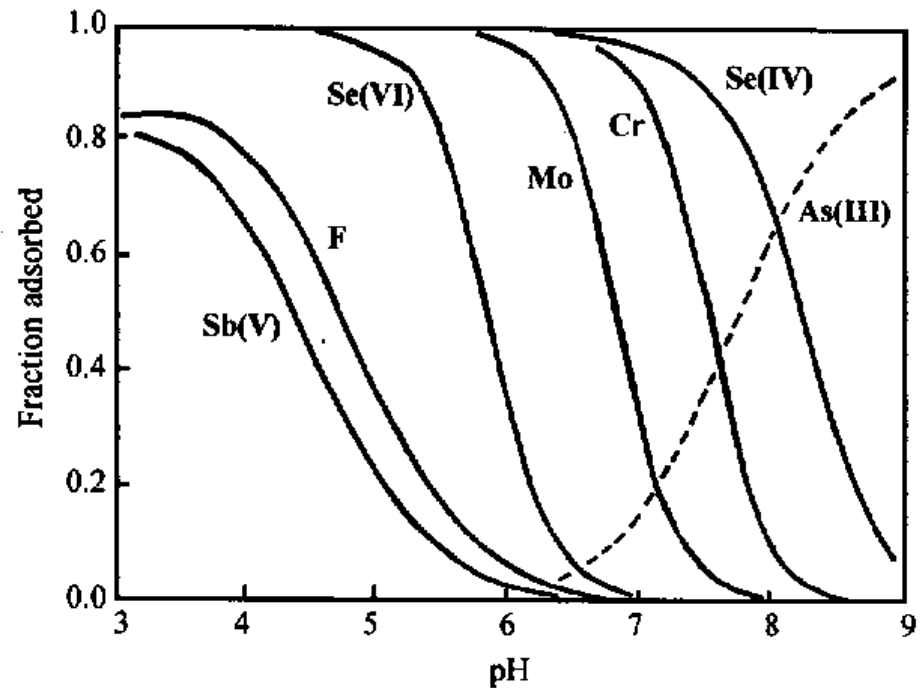
Töltésmegosztás az
anionokban
(in McBride, 1994)

Megkötődést befolyásoló tényezők - pH



Kationos fémek adszorpciója
hematiton a pH függvényében

(McKenzie, 1980)



Anionos fémek adszorpciója amorf
vas-oxidon a pH függvényében

(Dzombak és Morel, 1990)

Megkötődést befolyásoló tényezők – koncentráció (Gu et al., 2010)

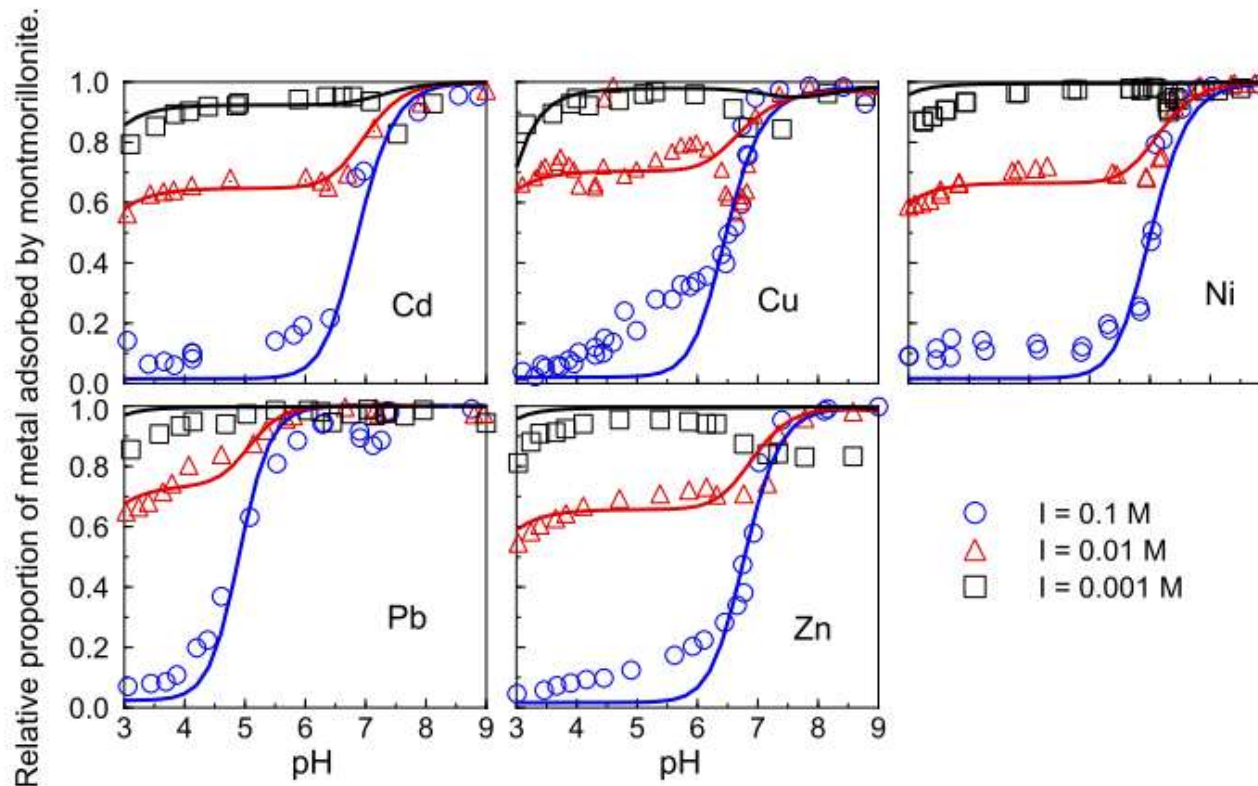


Fig. 4. The relative proportions of adsorbed metal cations onto Na-montmorillonite at different ionic strengths. Symbols are experimental data and lines are fitted using the parameters in Table 3.

Megkötődést befolyásoló tényezők – más fémek jelenléte (Antoniadis és Tsalidis, 2007)

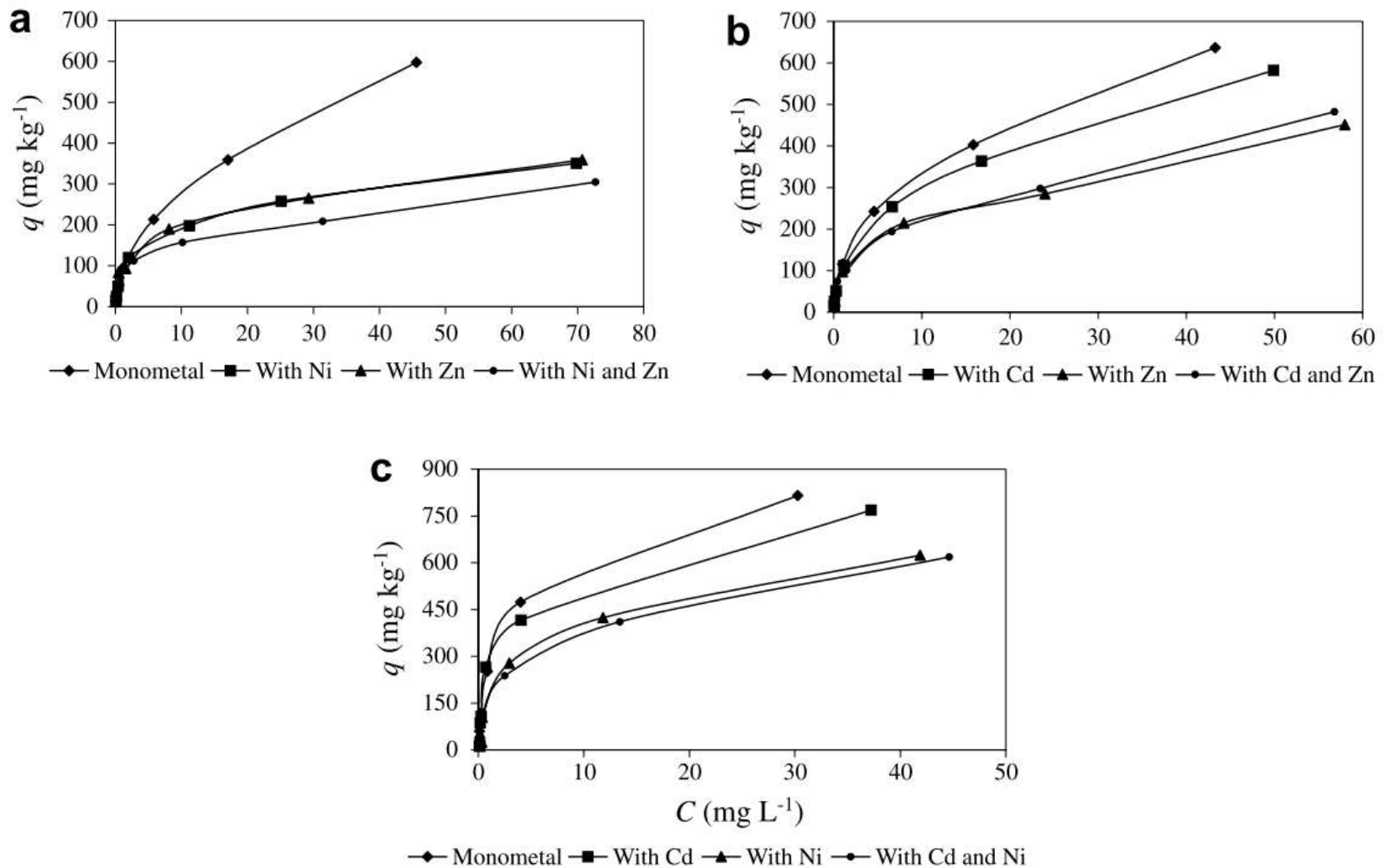


Fig. 1. Metal sorption isotherms in mono- and multimetal systems: (a) Cd isotherms, (b) Ni isotherms, and (c) Zn isotherms.

Megkötődést befolyásoló tényezők – más fémek jelenléte (Jing et al., 2007)

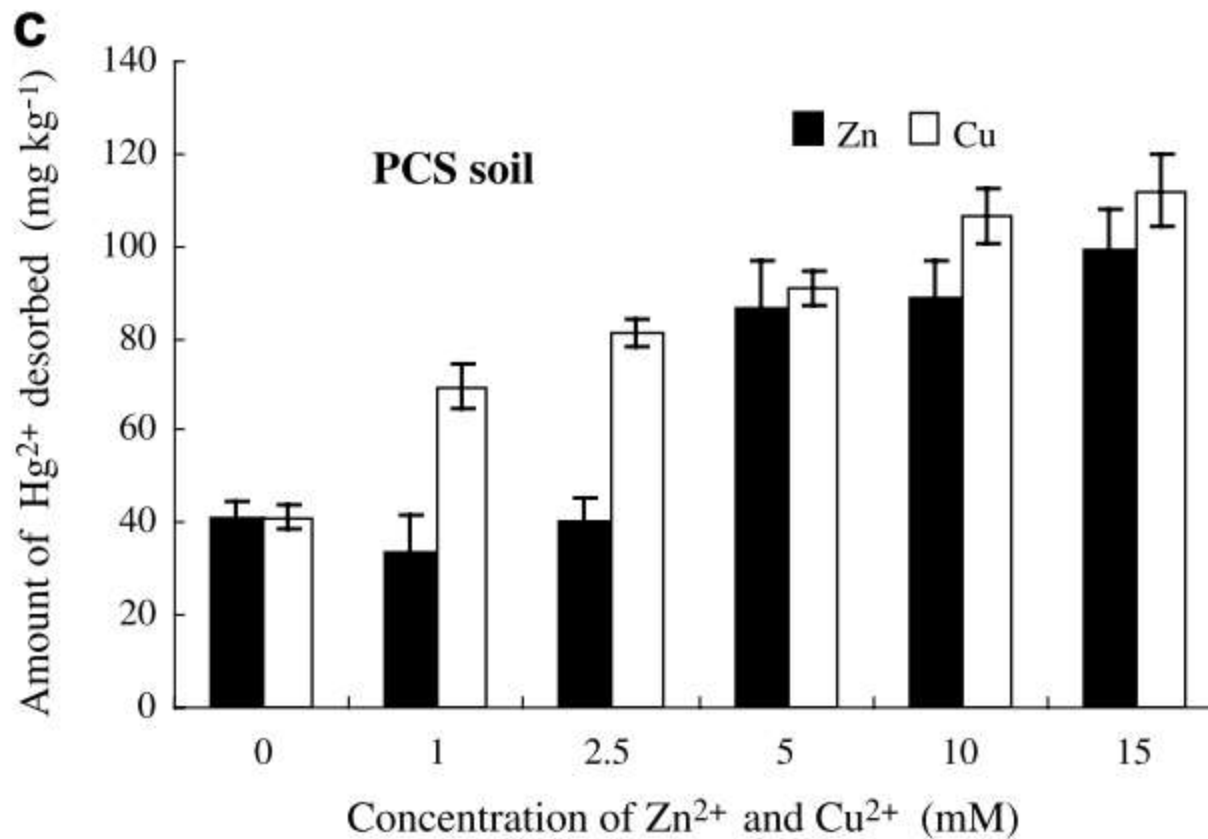


Fig. 4. The desorption of adsorbed Hg^{2+} in the soils as a function of competitive ion concentrations. (a – SLS soil; b – YRS soil; c – PCS soil). Data are means of three replications. The error bar represents the standard deviation of duplicate results.

Megkötődést befolyásoló tényezők – oldott szerves anyag jelenléte (Wong et al., 2007)

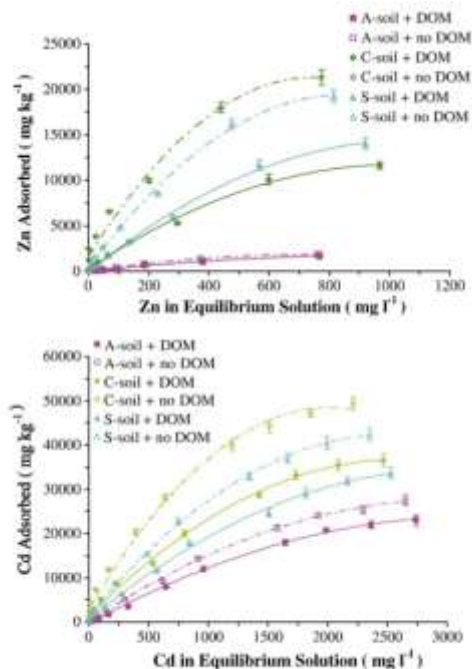


Fig. 1. Sorption isotherm of Zn and Cd for the acidic sandy loam (A) at pH 4, calcareous clay loam (C) at pH 7, and calcareous sandy loam (S) at pH 7 in the absence or presence of 400 mg l⁻¹ of DOM derived from sewage sludge.

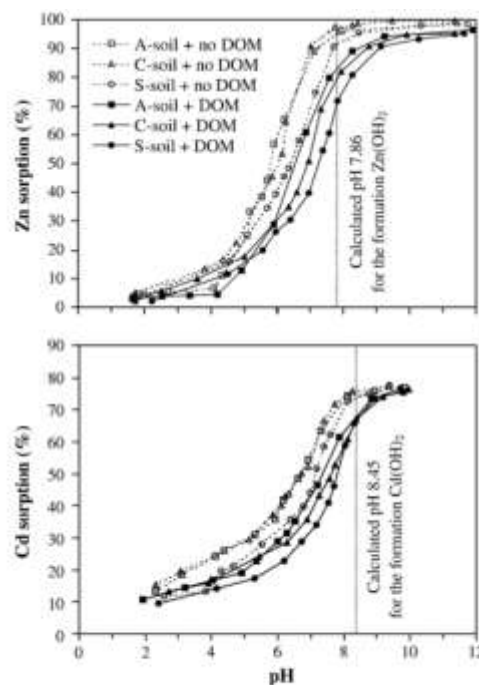


Fig. 2. pH effect on Zn and Cd sorption on acidic sandy loam (A), calcareous clay loam (C), and calcareous sandy loam (S) in the absence or presence of 400 mg l⁻¹ of DOM.

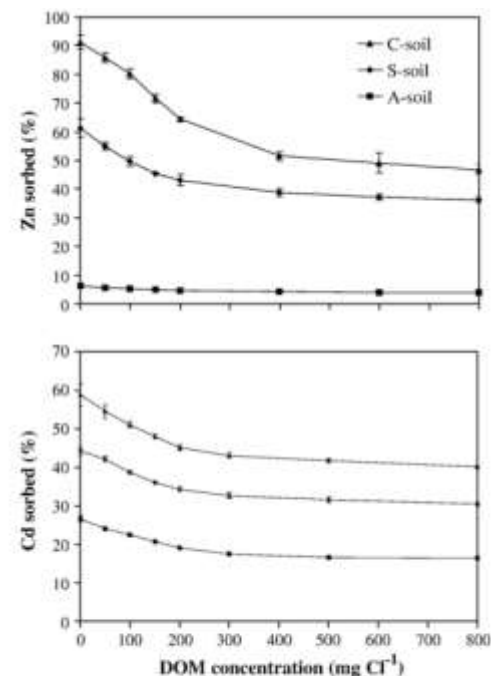


Fig. 3. Effect of sludge DOM concentration on Zn and Cd sorption on acidic sandy loam (A), calcareous clay loam (C), and calcareous sandy loam (S) at an initial Zn concentration of 40 mg l⁻¹ and Cd concentration of 400 mg l⁻¹.

Megkötődést befolyásoló tényezők – oldott szerves anyag típusa (Wu et al., 2003)

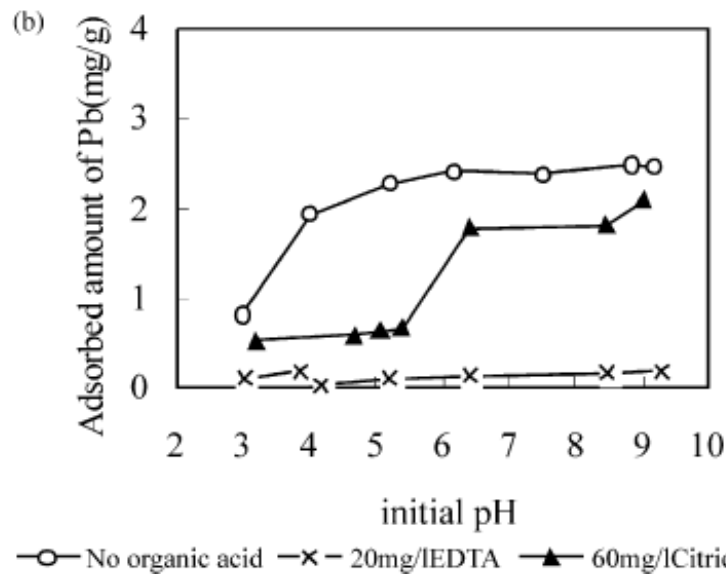


Fig. 5. Influence of initial pH on (a) final pH and (b) amount of Pb adsorbed onto montmorillonite ($I = 0.02 \text{ M}$, EDTA, 20 mg l^{-1} , citric acid, 60 mg l^{-1}).

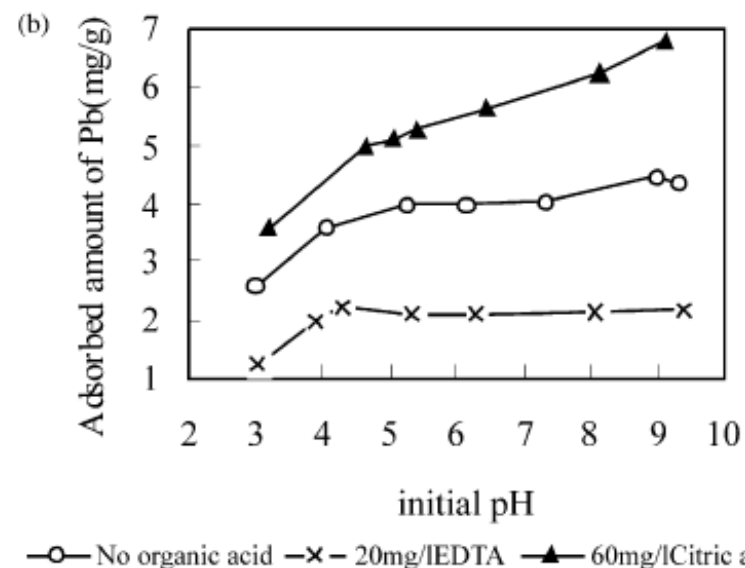


Fig. 6. Influence of initial pH on (a) final pH and (b) on the amount of Pb adsorbed onto humic acid ($I = 0.02 \text{ M}$, EDTA, 20 mg l^{-1} , citric acid, 60 mg l^{-1}).

Megkötődést befolyásoló tényezők – az idő (Han et al., 2001)

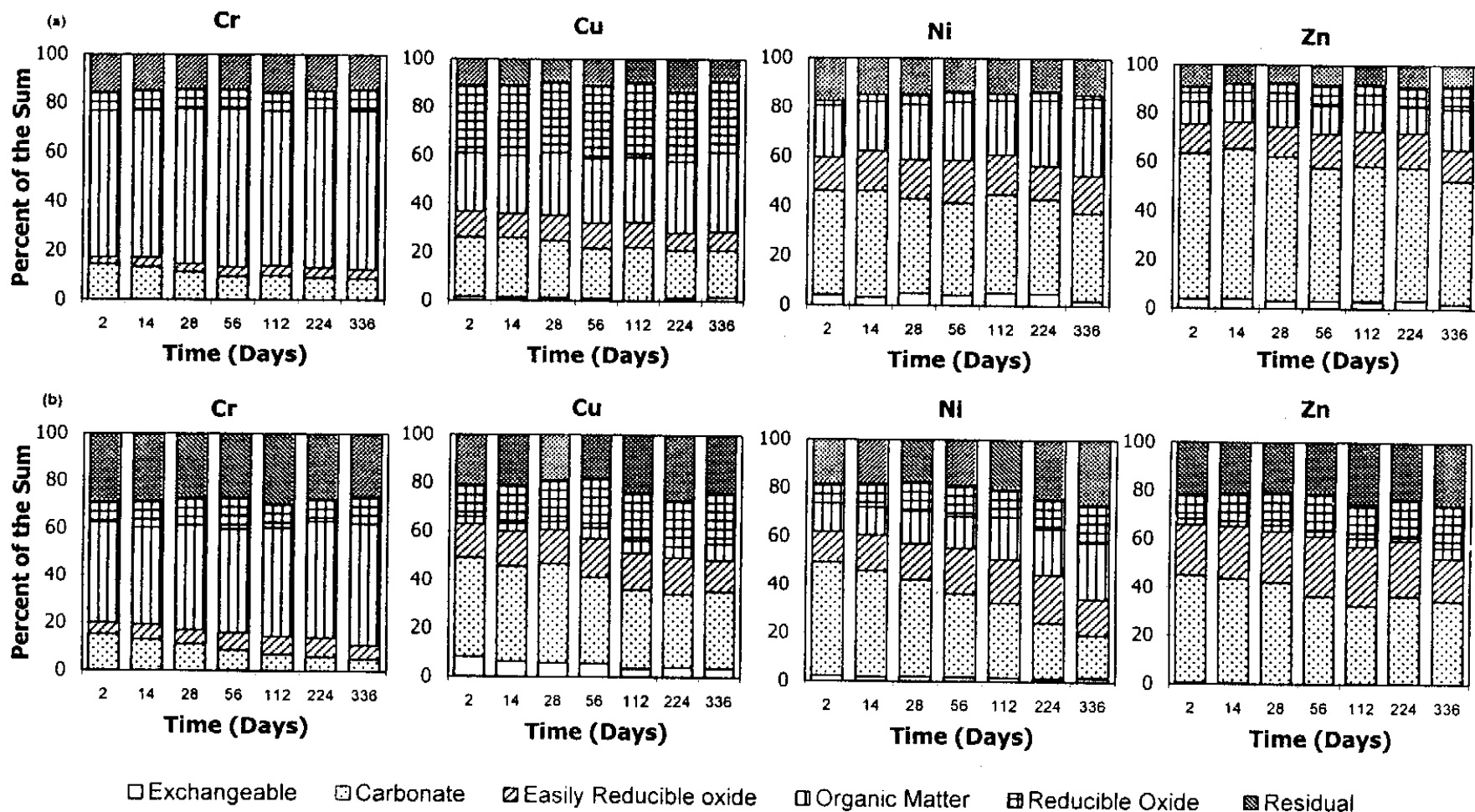


Fig. 2. Changes of heavy metal fractions in (a) sandy and (b) loessial soils at 3T loading level during 1 year of incubation under a wetting-drying cycle regime (T as total concentration of a given metal in untreated soil).

Megkötődést befolyásoló tényezők – az idő (McBride, 1994)

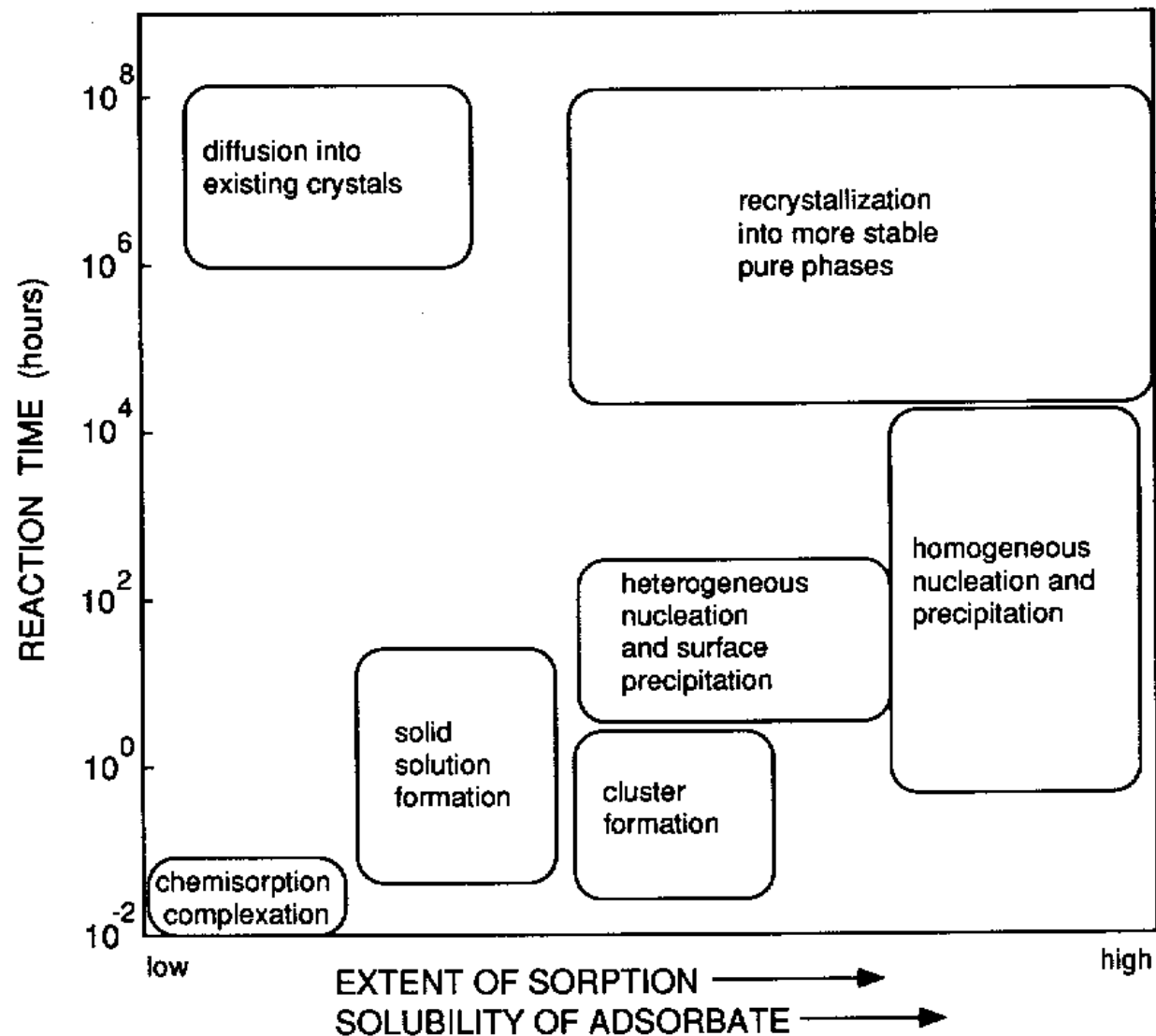
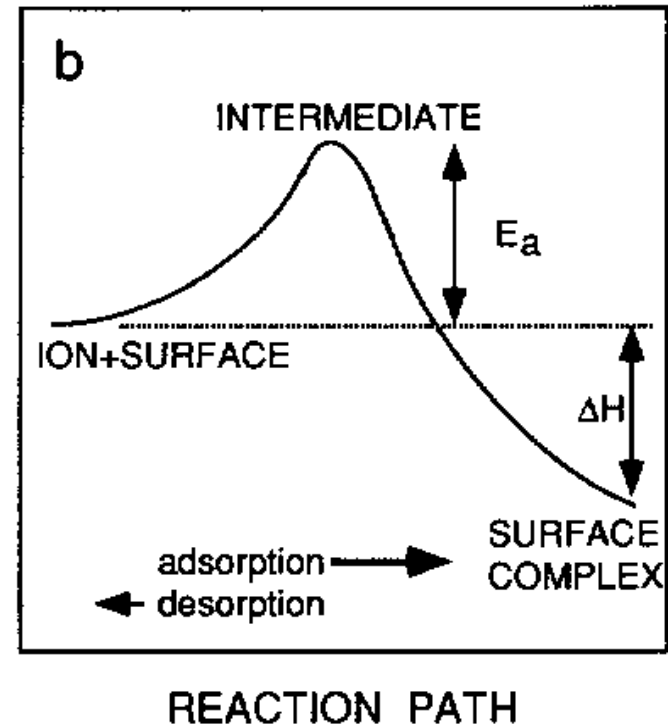
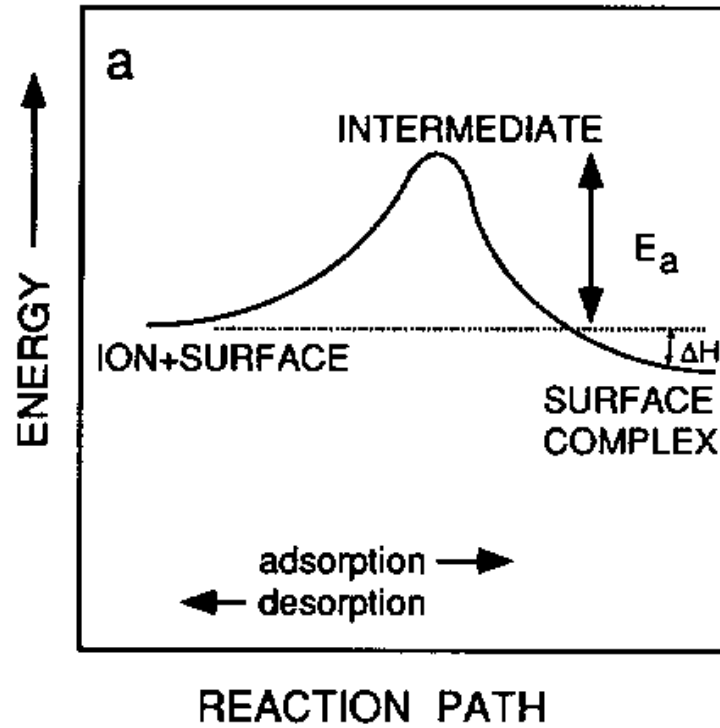


Figure 4.15. Possible fates of ionic adsorbates in soils as dependent on concentration and time.

A megkötődés reverzibilitása: deszorpció



Reverzibilis és kevésbé reverzibilis megkötődés energiaprofiljai (in McBride, 1994)

Table 4.4. Solubility Products of Metal Carbonates, Oxides, and Sulfides^a

Carbonates: $K_{so} = (M^{2+})(CO_3^{2-})$

	Pb	Cd	Fe	Mn	Zn	Ca
$-\log K_{so}$	13.1	11.7	10.7	10.4	10.2	8.42

Oxides and Hydroxides: $K_{so} = (M^{n+})(OH^-)^n$

	Fe ³⁺	Al ³⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺
$-\log K_{so}$	39	31.2	25.4	20.3	16.9	15.3	15.2	14.4	12.8	11.2

Sulfides: $K_{so} = (M^{2+})(S^{2-})$

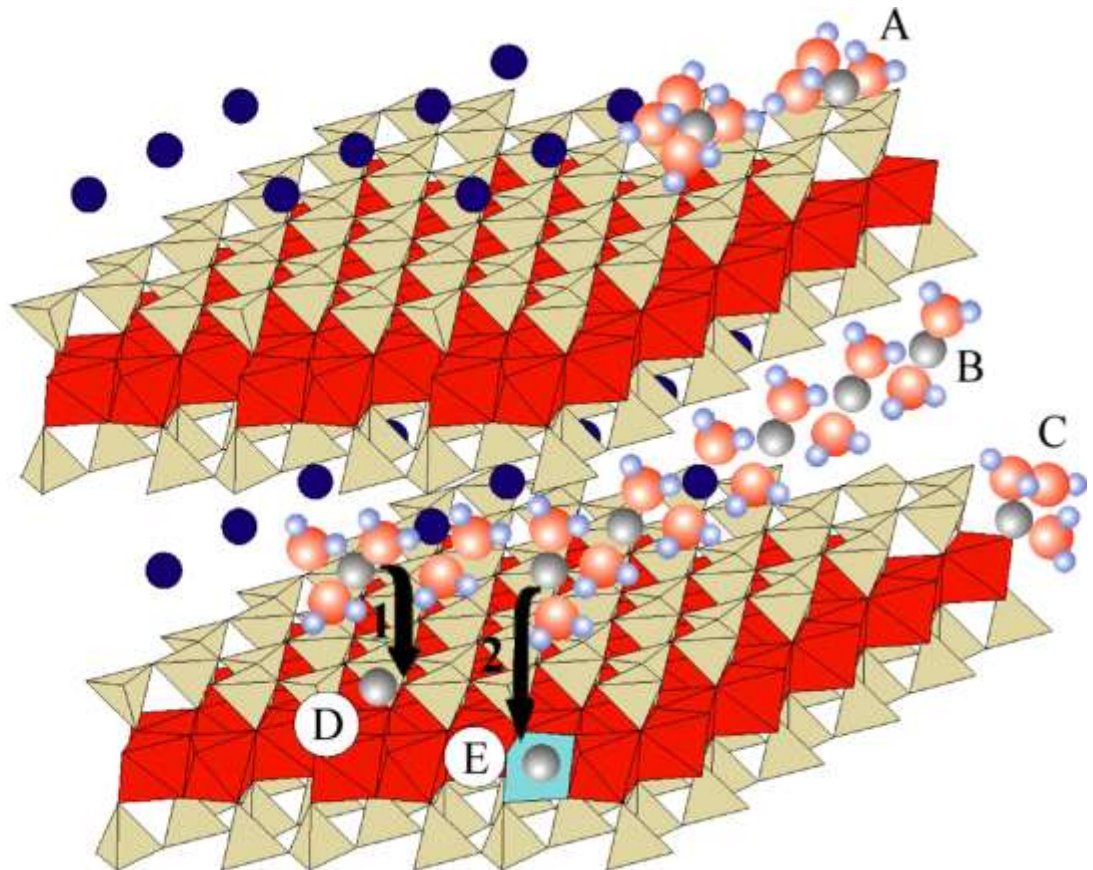
	Hg	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Mn
$-\log K_{so}$	52.1	36.1	27.5	27.0	24.7	18.1	13.5

^aData from C. F. Baes and R. E. Mesmer, 1976. *The Hydrolysis of Cations*. New York: Wiley; and from W. Stumm and J. J. Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry*, 2nd ed. New York: Wiley.

Fixáció

- A – külső planáris felület
- B – rétegeközi tér
- C – rácsszélek
- D – ditrigonális szilikátgyűrűk közepe
- E – oktaéderes vakanciák

- kicserélhető kation (Ca^{2+} , Na^{+})
- Cu
- H_2O



Egy fémion megkötődési lehetőségei
montmorilloniton (Németh, 2003)

A geokémiai csapdák osztályozása (Perelman, 1986)

- 1) Mechanikai
- 2) Fiziko-kémiai
- 3) Biokémiai
- 4) Antropogén

Fiziko-kémiai csapdák típusai:

- A) Oxidáló
- B) Redukáló glejes
- C) Redukáló kénhidrogénes
- D) Alkáli
- E) Savas
- F) Evaporizáció
- G) Adszorpció
- H) Termodinamikai

Elemdúsulások a geokémiai csapdákon (Perelman, 1986)

Table 1. Classes of elements concentrated at physico-chemical geochemical barriers in the supergene (hypergene) zone

		Strongly acidic (pH < 3)	Weakly acidic (pH 3–6.5)	Neutral and weakly alkaline (pH 6.5–8.5)	Strongly alkaline sodic (pH > 8.5)
		Oxidizing waters			
<i>Geochemical barrier series</i>					
A. Oxidizing	A1	Fe	A2 Fe, Mn, Co	A3 Mn	A4 —
B. Reducing hydrogen sulfide	B1	Tl, Cu, Hg, Pb, Cd, Bi, Sn, As, Sb, Mo, W, U	B2 Tl, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Sn, Cr, Mo, U	B3 Tl, Cr, Mo, U, Se, Re, V	B4 Cu, Ag, Zn, Cr, Mo, U, V, As
C. Reducing gley	C1	Cu, U, Mo	C2 Cu, U, Mo	C3 Cu, Cr, U, Mo, Re, Se, V	C4 Cu, Ag, Cr, Mo, U, Re, Se, V, As
D. Alkaline	D1	Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, REE, Cr, P, As, U	D2 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, (U)	D3 —	D4 —
E. Acidic	E1	—	E2 —	E3 Si, Mo	E4 (Cu, Zn), Ag, Be, Al, Ga, Sc, Y, REE, Si, (Ge), Zr, (Ti), Mo, Cr, V
F. Evaporation	F1	Na, K, Rb, Tl, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	F2 —	F3 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S, Zn, Mo, U, V, Se	F4 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Cu, Zn, Mo, U, Se, V
G. Adsorption	G1	Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	G2 Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Cl, Br, I, F, S, P, V, Mo, As	G3 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, (Cl, Br, I, F, B, S, P, V, Mo, As)	G4 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, (Cl, Br, I, B, F, S, P, V, Mo, As)
H. Thermodynamic	H1	—	H2 Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni	H3 (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb	H4 Zn, (Cu, U)

Elemdúsulások a geokémiai csapdákon (Perelman, 1986)

	Strongly acidic ($\text{pH} < 3$)	Weakly acidic ($\text{pH} 3\text{--}6.5$)	Neutral and weakly alkaline ($\text{pH} 6.5\text{--}8.5$)	Strongly alkaline sodic ($\text{pH} > 8.5$)
Reducing gley waters				
<i>Geochemical barrier series</i>				
A. Oxidizing	A5 Fe	A6 Fe, Mn, Co	A7 (Fe), Mn, Co	A8 (Mn)
B. Reducing hydrogen sulfide	B5 Tl, Pb, Cd, Bi, Sn	B6 Tl, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, U	B7 Tl, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, (Mo, U)	B8 Tl, Cu, Zn, Cd, Hg, Mn, (Fe, Co, Ni, U)
C. Reducing gley	C5 Cu, U, Mo	C6 Cu, U, Mo	C7 Mo, U	C8 Mo, U
D. Alkaline	D5 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, REE, Cr, P, As, (U)	D6 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, REE, Cr, P, As, (U)	D7 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, Co, Ni	D8 —
E. Acidic	E5 —	E6 —	E7 Si, Mo	E8 (Cu, Zn), Be, Al, Ga, Sc, Y, REE, Si, Zr, (Ti), Mo
F. Evaporation	F5 Na, K, Rb, Tl, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	F6 —	F7 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S, Zn	F8 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Zn
G. Adsorption	G5 Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	G6 Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Cl, Br, I, F, S, P, Fe, Mn	G7 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	G8 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, (Cl, Br, I, B, F, S, P)
H. Thermodynamic	H5 —	H6 Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni, Fe	H7 (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Mn	H8 Zn, (Cu, U)

Note. Elements in parentheses are less commonly found in the association.

(continued)

Elemdúsulások a geokémiai csapdákon (Perelman, 1986)

Table 1 *continued*

	Strongly acidic (pH <3)	Weakly acidic (pH 3–6.5)	Neutral and weakly alkaline (pH 6.5–8.5)	Strongly alkaline sodic (pH > 8.5)
Reducing hydrogen sulfide waters				
<i>Geochemical barrier series</i>				
A. Oxidizing	A9 S, Se, (Fe)	A10 S, Se	A11 S, Se	A12 S, Se
B. Reducing hydrogen sulfide	B9 —	B10 —	B11 —	B12 —
C. Reducing gley	C9 —	C10 —	C11 —	C12 —
D. Alkaline	D9 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Cd, Be, Al, Ga, Y, REE, Cr, P, As	D10 Mg, Ca, Sr, Ba	D11 —	D12 —
E. Acidic	E9 —	E10 —	E11 Si, Ge	E12 Be, Al, Ga, Sc, Y, REE, Si, Ge, Zr, (Ti)
F. Evaporation	F9 Li, Na, K, Rb, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S	F10 —	F11 Li, Na, K, Rb, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S	F12 Li, Na, K, Rb, N, B, F, Cl, Br, I
G. Adsorption	G9 Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	G10 Sr, Ba, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	G11 Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	G12 Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Br, I, F, B, P)
H. Thermodynamic	H9 —	H10 Mg, Ca, Sr, Ba	H11 Mg, Ca, Sr, Ba	H12 —

Note. Elements in parentheses are less commonly found in the association.

Potenciálisan toxikus elemek környezetgeokémiája

Esszencialitás és toxicitás, felvehetőség, toxikus
elemek a táplálékláncban, hatásuk az élőlényekre

Az élőlények szervezetében megtalálható elemek csoportosítási módjai (Takács, 1991)

Tömeg szerint:

Makrtápelem: pl. Ca, P, K, Na, Cl. A szövetekben g/kg mennyiségben van jelen

Mikrotápelem: pl. Cu, Zn, Mo, Co, Pb. A szövetekben mg- μ g/kg mennyiségben van jelen

Funkció szerint:

Esszenciális: pl. Cu, Zn, Cr, Co. Nélkülük az élő szervezetek nem léteznek, nem lehet szintetizálni, a vitaminokhoz hasonló jelentőséggel bír, csökkent bevitele jellemző klinikai tünetekkel járó hiányállapotot okoz, pótlása az elváltozásokat megszünteti, hiánya és túlzott bevitele egyaránt okozhat fordított dózis-hatás reakciót, eloszlása normális

Szemi-esszenciális: pl. F, Br, Ba, Sr. Tulajdonságai hasonlítanak a fentiekhez, de azok összes jellemzőit nem hordozzák

Toxikus: pl. Cd, Pb, Hg. Az élő szervezetekre, azok életfunkcióira különböző koncentrációkban káros vagy pusztító hatást gyakorol, eloszlása log-normális

Kritériumok a veszélyes anyagok fontossági sorrendjének felállításához

(Palmquist és Haneaus, 2004)

Property	Feature	Subdivision
Persistence	Resistance to chemical, physical, biological degradation	Based on lifetime and related to biological uptake
Bioaccumulation	Available for uptake but excreted slowly	Strength of binding to biological active molecules (metals); ability to bind
Toxicity in water and soil	Harm to living organisms—time and dose dependent	Carcinogenic, mutagenic, reproduction—toxic; endocrine disruptive
Consumption patterns and substance pathways through society	Technologically consumed and disposed of in relation to human activity	“Everyday” chemicals in waste water treatment
Physical and chemical properties	Inherent physical and chemical properties	Solubility in aquatic or nonaqueous systems; volatility, chemical reactivity

Table 1. Hazard classes of heavy metals and metalloids and their toxicity coefficients K_t

Hazard class	K_t	Chemical elements
1	1.5	Arsenic, cadmium, mercury, selenium, lead, zinc, nickel, and chromium
2	1.0	Boron, cobalt, molybdenum, copper, and antimony
3	0.5	Barium, vanadium, tungsten, manganese, and strontium

Nehézfémek általánosított toxicitási sorrendje (Ross, 1994)

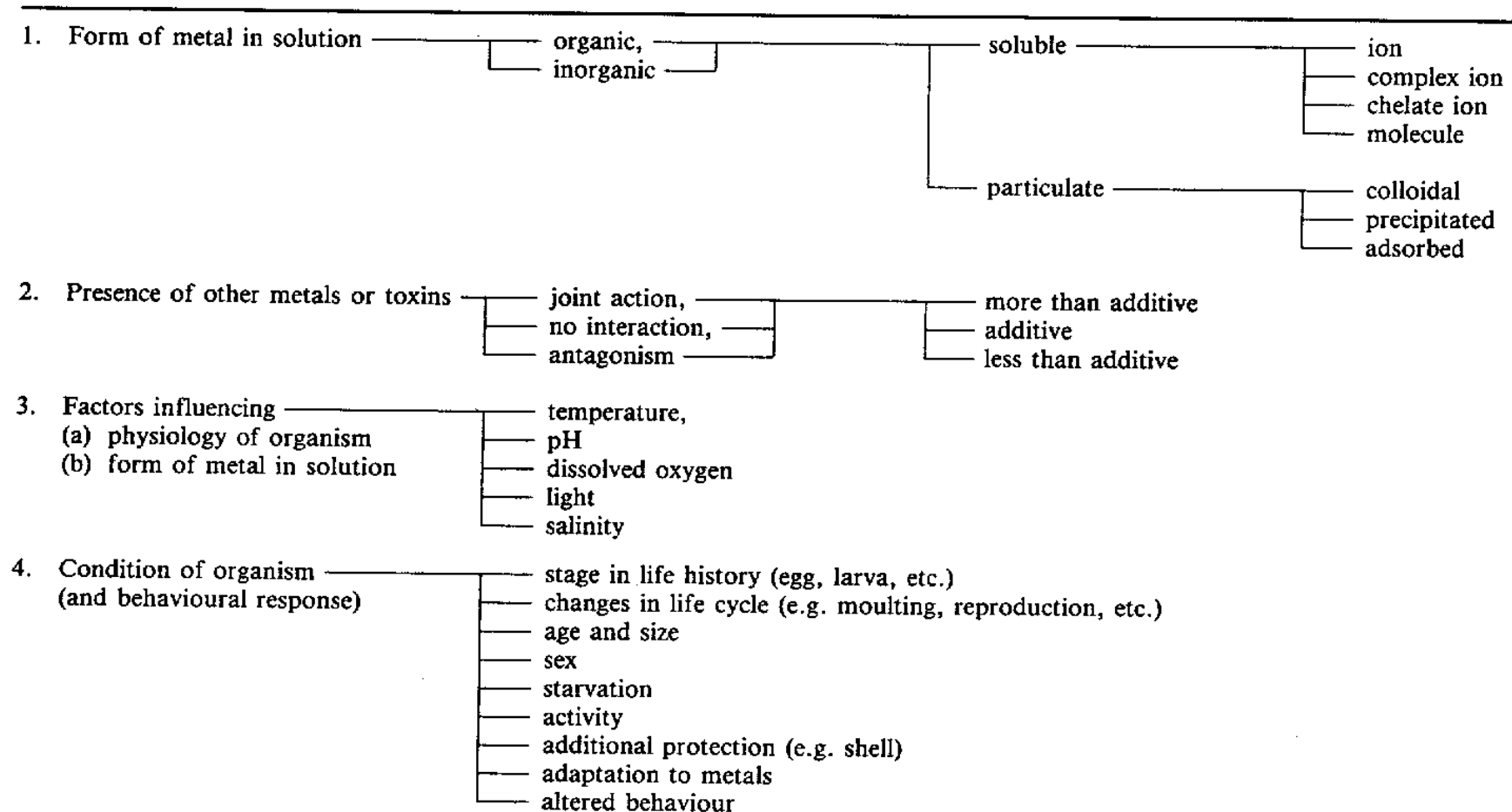
Table 2.4. Generalised pattern of metal toxicities published for a range of different organisms

<i>Organism</i>		<i>Toxicity sequence</i>	<i>Source</i>
<i>I Animals</i>			
	Protozoa (<i>Paramecium</i>)	Hg, Pb > Ag > Cu, Cd > Ni, Co > Mn > Zn	Shaw (1954)
	Annelida (Polychaete worm)	Hg > Cu > Zn > Pb > Cd	Reish <i>et al.</i> (1976)
	Vertebrata (Stickleback)	Ag > Hg > Cu > Pb > Cd > Zn > Ni > Cr	Jones (1939)
<i>II Bacteria</i>			
	N-mineralising bacteria	Ag > Hg > Cu > Cd > Pb > Cr > Mn > Zn = Ni > Sn	Liang and Tabatabai (1977)
<i>III Plants</i>			
	Algae (<i>Chlorella vulgaris</i>)	Hg > Cu > Cd > Fe > Cr > Zn > Ni > Co > Mn	Sakaguchi <i>et al.</i> (1977)
	Fungi	Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Ni > Pb > Co > Zn	Lukens (1971)
	Higher plants (Barley)	Hg > Pb > Cu > Cd > Cr > Ni > Zn	Oberlander and Roth (1978)

Source: Modified from Nieboer and Richardson (1980).

Elemek toxicitását befolyásoló tényezők (Ross, 1994)

Table 2.2. Factors influencing the toxicity of heavy metals in solution



Reproduced by permission of Academic Press (London) Ltd from Bryan (1976).

Esszencialitás és toxicitás a növényekben és az állatokban (Adriano, 1986)

TABLE 1.1. Essentiality and effects of trace elements on plant and animal nutrition in terrestrial environment.^a

Element	Essential or beneficial to		Potential toxicity to		Comments
	Plants	Animals	Plants	Animals	
Ag	No	No		Yes	Interacts with Cu and Se
As	No	Yes	Yes	Yes	Phytotoxic before animal toxicity; may be carcinogenic
B	Yes	No	Yes		Narrow margin, especially in plants
Ba	No	Possible			Insoluble; relatively nontoxic
Be	No	No	Yes	Yes	Speciation important; carcinogenic
Bi	No	No	Yes	Yes	Relatively nontoxic
Cd	No	No	Yes	Yes	Narrow margin; enriched in food chain; carcinogenic; Itai-itai disease
Co	Yes	Yes	Yes	Yes	Relatively nontoxic; high enrichment factor; carcinogenic
Cr	No	Yes	Yes		Speciation important; Cr ⁶⁺ very toxic; otherwise relatively nontoxic; carcinogenic
Cu	Yes	Yes	Yes		Easily complexed in soils; narrow margin for plants
F	No	Yes	Yes		Accumulative toxicity for plants and animals
Hg	No	No		Yes	Enriched in food chain; aquatic accumulation; Minamata disease
Mn	Yes	Yes	<pH 5		Wide margin; toxic in acid soils; among the least toxic
Mo	Yes	Yes		5–20 ppm	High enrichment in plants; narrow margin for animals
Ni	No	Yes	Yes	Yes	Very mobile in plants; relatively nontoxic; carcinogenic
Pb	No	No	Yes	Yes	Aerial dispersion and primarily surface deposited; cumulative poison
Sb	No	No		Yes	Insoluble; relatively nontoxic

TABLE 1.1. *Continued*

Element	Essential or beneficial to		Potential toxicity to		Comments
	Plants	Animals	Plants	Animals	
Se	Yes	Yes	Yes	4 ppm	Narrow margin for animals; interacts with other trace metals
Sn	No	Yes		Yes	Relatively nontoxic; very low uptake by plants
Ti	No	Possible			Insoluble; relatively nontoxic; possibly carcinogenic
Tl	No	No		Yes	Very mobile in plants
V	Yes	Yes	Yes	Yes	Narrow margin and highly toxic in animals; high enrichment factor; carcinogenic
W	No	No			Very mobile in plants; very rare and insoluble
Zn	Yes	Yes			Wide margin; easily complexed in soils; maybe lacking in some diets; relatively nontoxic

^a Extracted from Allaway (1968); Hewitt and Smith (1974); Loehr et al (1979); Zingaro (1979); Wood and Goldberg (1977); Luckey and Venugopal (1977); Underwood (1975; 1977); Van Hook and Shults (1976); Miller and Neathery (1977).

Fémek (potenicális) felvehetősége a talaj-növény rendszerben (Semple et al., 2004)

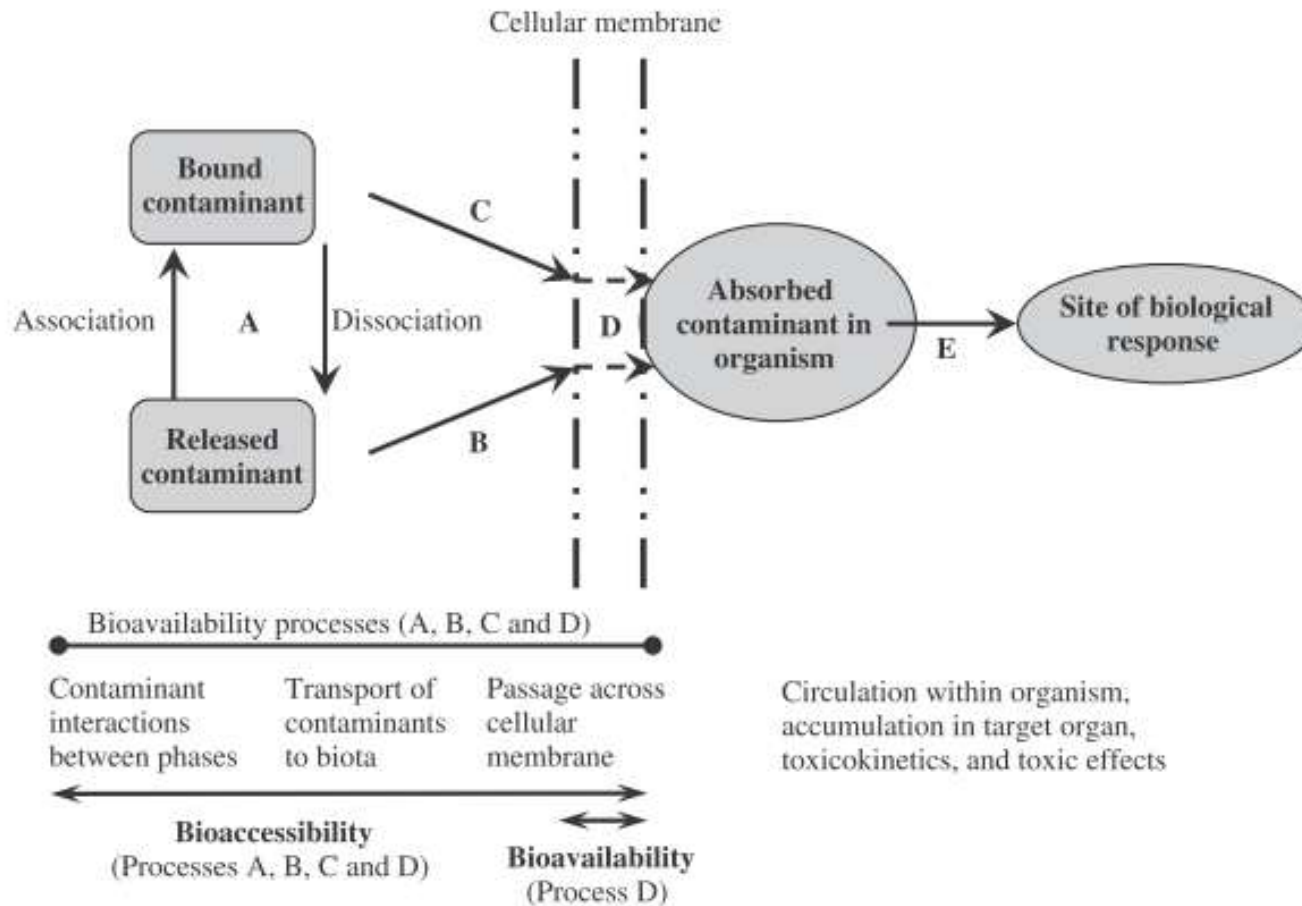


Figure 3.1. Bioavailability processes in soil or sediment, including release of a solid-bound contaminant (A) and subsequent transport (B), direct contact of a bound contaminant (C), uptake by passage through a membrane (D) and incorporation into a living system (E). Process E is not considered bioavailability processes per se because soil and sediment are no longer a factor (Semple et al., 2004).

Nyomelemek forrásai a növényekben (in Adriano, 1986)

APPENDIX TABLE 1.14. Sources and pathways of trace elements to plants.^a

	Sb	As	Be	B	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Hg	Mo	Ni	Se	Sn	V	Zn	Mn
<i>Uptake by roots</i>																	
A. Soil or groundwater	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B. Fallout to soil from air pollution	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x		x	x	
C. Sewage sludge soil amendments		x			x	x		x	x	x		x	x			x	x
D. Biocides applied to soil and/or seed		x		x	x			x	x	x				x		x	x
E. Surface water contamination		x				x			x						x		
F. Fertilizers		x			x	x		x		x	x	x		x		x	x
G. Industrial pollution		x			x	x		x		x		x		x		x	
<i>Uptake by leaves and stems</i>																	
A. Pollutant fallout from industrial sources	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x	x			x	
B. Pollutant fallout from auto emissions									x							x	
C. Biocide applications to plants		x		x	x			x	x	x				x		x	x
D. Pollution fallout from incineration of fossil fuels and refuge	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

^a Source: Adapted from Jenkins (1981).

Nyomelemek forrásai az állatokban (in Adriano, 1986)

APPENDIX TABLE 1.15. Sources and pathways of trace elements in animals.^a

	Sb	As	Be	B	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Hg	Mo	Ni	Se	Sn	V	Zn	Mn
<i>Terrestrial</i>																	
A. Breathing contaminated air	x		x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x
B. Eating contaminated plant or animal tissue	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C. Drinking contaminated water	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
D. Licking or preening fur or feathers									x								
E. Receiving therapeutic drugs (domestic animals)		x															
F. Eating biocides or poison baits		x												x			
<i>Aquatic</i>																	
A. Metal in water	x	x	x	x		x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x
B. Runoff and fallout		x			x	x		x	x	x		x	x	x	x	x	x
C. Sewage and industrial waste outfalls	x	x		x	x	x	x	x	x	x		x		x		x	x
D. Mine tailings or smelter waste leachate		x			x	x		x	x	x				x		x	x
E. Contaminated plants, animals, or sediment	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
F. Biocides or runoff		x		x				x						x		x	
G. Lead shot									x								

^a Source: Adapted from Jenkins (1981).

Nyomelemek forrásai az emberben (in Adriano, 1986)

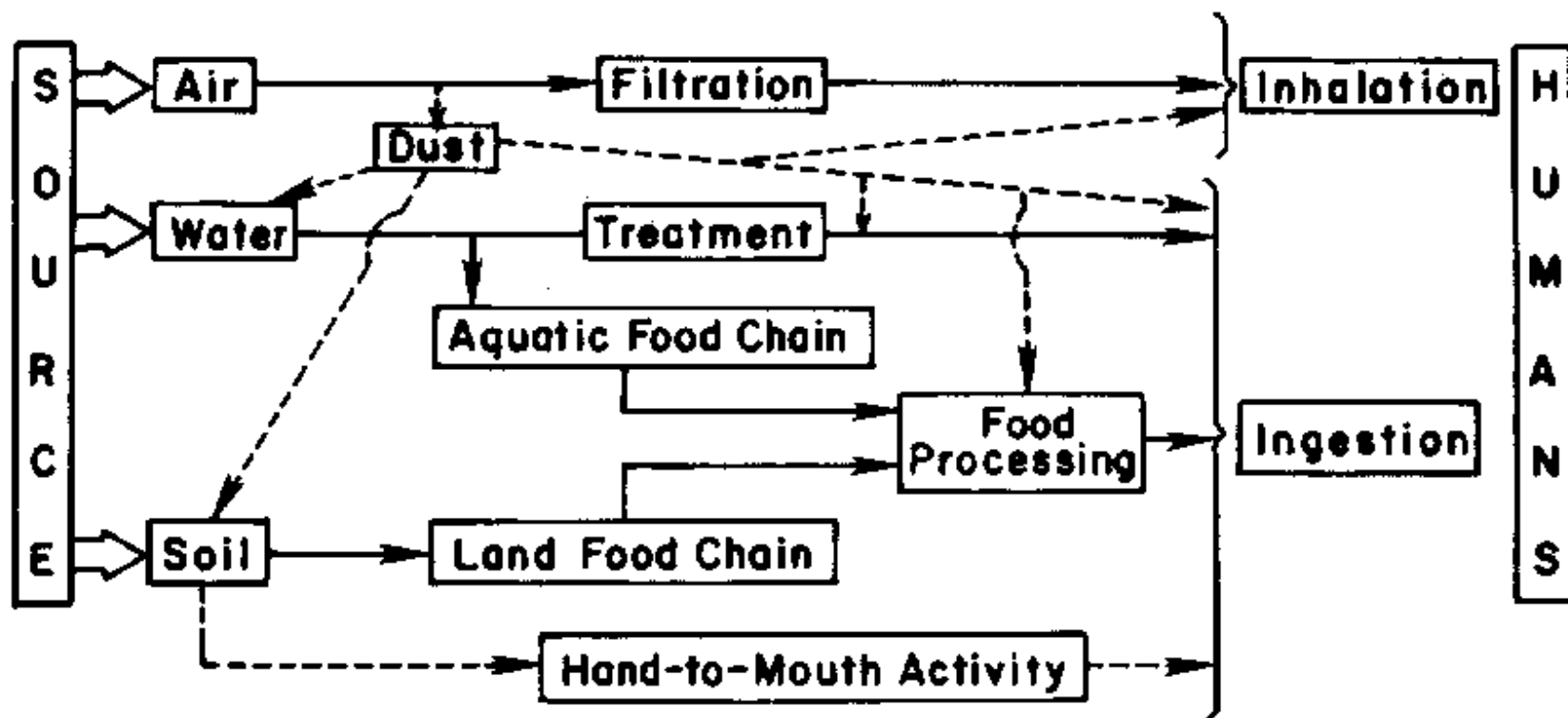
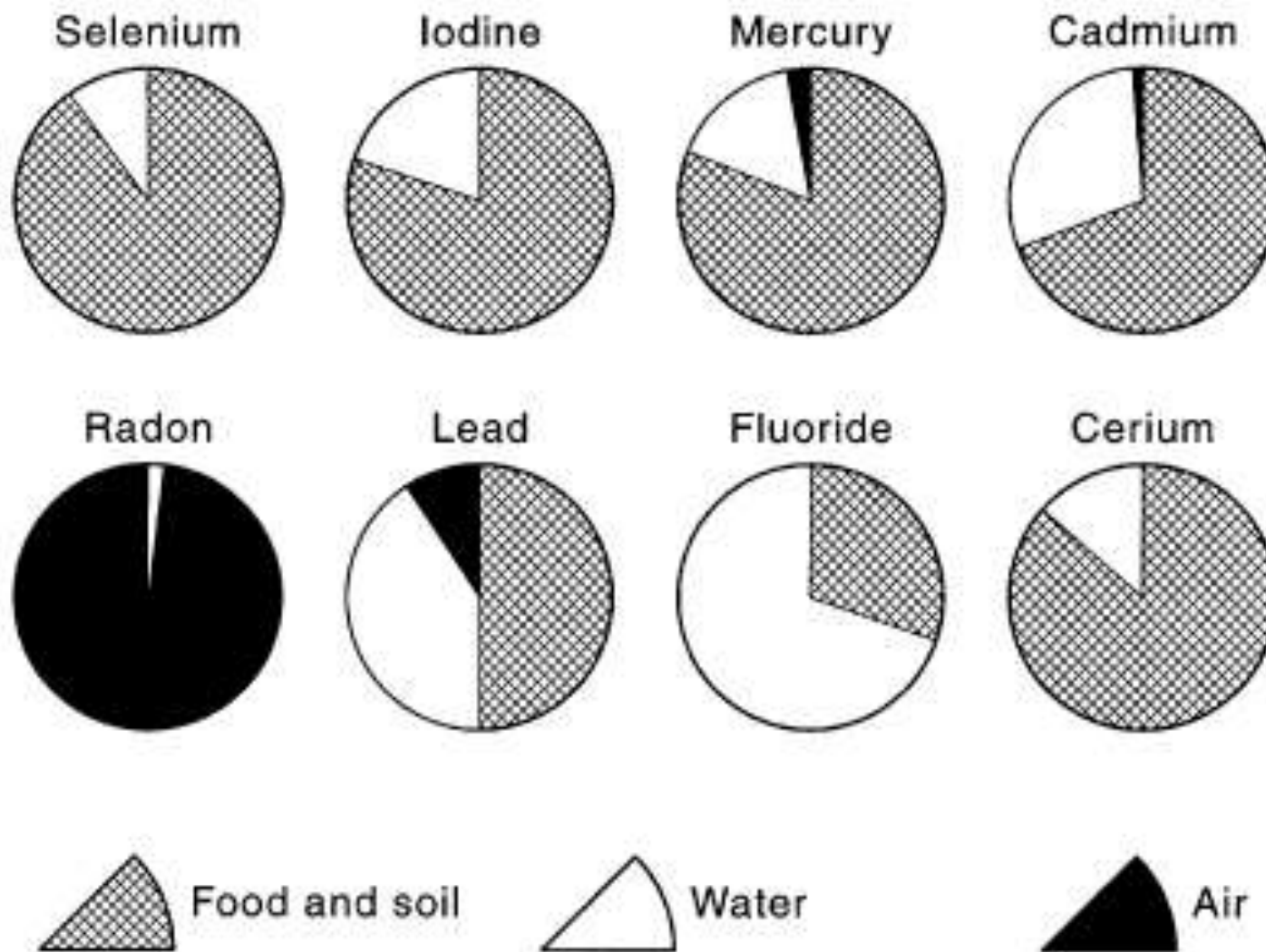


FIGURE 1.6. Pathways of trace elements to humans (cross-hatching denotes path of fine airborne fallout). *Source:* Nriagu (1984), with permission of the author.

Az egyes források jelentősége a különböző elemek esetében (Plant et al., 2000)



Talajtulajdonságok hatása a fémek mobilitására és felvehetőségére (Bradl, 2005)

Table 7

Effect of soil/sediment factors on heavy metal mobility and bioavailability

Soil factor	Causal process	Effect
Low pH	Decreasing sorption of cations onto oxides of Fe and Mn	Increase
	Increasing sorption of anions onto oxides of Fe and Mn	Decrease
High pH	Increasing precipitation of cations as Carbonates and hydroxides	Decrease
	Increasing sorption of cations onto oxides of Fe and Mn	Decrease
	Increasing complexation of certain cations by dissolved ligands	Increase
	Increasing sorption of cations onto (solid) humus material	Decrease
	Decreasing sorption of anions	Increase
High clay Content	Increasing ion exchange for trace cations (at all pHs)	Decrease
High OM (solid)	Increasing sorption of cations onto humus material	Decrease
High (soluble) humus content	Increasing complexation for most trace cations	Decrease/ Increase?
Competing ions	Increasing competition for sorption sites	Increase
Dissolved inorganic ligands	Increasing trace metal solubility	Increase
Dissolved organic ligands	Increasing trace metal solubility	Increase
Fe and Mn oxides	Increasing sorption of trace cations with increasing pH	Decrease
	Increasing sorption of trace anions with decreasing pH	Decrease
Low redox	Decreasing solubility at low redox potential as metal sulfides	Decrease
	Decreasing solution complexation with Lower redox potential	Decrease/ Increase

Reprinted with permission from: D.C.Adriano, Trace Elements in Terrestrial Environments, Springer, New York, 2001, p. 56.

Nehézfémek felvehetősége a talajtulajdonságok függvényében (in Kabata-Pendias, 2004)

Table 1

Bioavailability of trace metals under different soil conditions^a

Soil condition		Bioavailability	
Redox	pH	Easy	Moderate
Oxidizing	<3	Cd, Zn, Co, Cu, Ni	Mn, Hg, V
Oxidizing	>5	Cd, Zn	Mo, Se, Sr, Te, V
Oxidizing Fe-rich	>5	Non	Cd, Zn
Reducing	>5	Se, Mo	Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Sr
Reducing, with H ₂ S	>5	Non	Mn, Sr

^a After Kabata-Pendias and Pendias (2001) and Smith and Huyck (1999).

Elemek dúsulása a növényekben talaj C szintjéhez képest (Reimann et al., 2001)

Table 8

Plant/C-horizon ratio for all plants and all elements. A value equivalent to half the detection limit was used for the calculation where values of the median in a plant (or all plants) was below detection. These results are marked in italics

	Moss	Blueberry	Cowberry	Crowberry	Birch	Willow	Pine	Spruce	All
S	29	55	43	38	53	89	30	30	39
K	7.5	12.5	7.1	7.2	14.7	23.5	7.2	10.0	8.5
B	1.3	10.8	4.5	8.5	13.1	6.4	5.6	5.5	5.3
Ca	2.7	7.0	5.0	5.4	9.7	9.7	2.7	5.7	4.6
P	4.4	4.6	3.2	3.5	7.3	11.4	3.5	4.6	4.3
Mn	2.6	13.4	8.5	3.6	10.4	2.2	3.8	5.7	4.1
Sr	1.9	1.0	1.4	1.5	6.1	6.2	0.7	3.0	1.9
Cd	3.2	0.22	0.17	<i>0.06</i>	6.1	16.5	1.6	0.74	1.9
Zn	1.7	0.7	1.3	0.7	10.3	6.3	2.0	2.1	1.6
Ba	0.79	1.56	1.89	0.99	2.91	0.54	0.10	1.31	1.04
Ag	1.92	<i>0.19</i>	<i>0.19</i>	<i>0.19</i>	<i>0.19</i>	0.54	1.77	0.62	0.62
Na	1.24	<i>0.20</i>	<i>0.20</i>	0.60	<i>0.20</i>	0.45	0.49	0.20	0.52
Si	0.79	0.50	0.46	0.46	0.29	0.24	0.32	1.09	0.49
Mg	0.26	0.62	0.38	0.44	1.06	0.81	0.25	0.26	0.39
Cu	0.38	0.50	0.31	0.40	0.44	0.59	0.21	0.16	0.38
Sb	2.03	<i>0.17</i>	<i>0.17</i>	<i>0.17</i>	<i>0.17</i>	<i>0.17</i>	0.33	0.17	0.33
Mo	0.65	0.17	0.20	0.31	0.23	0.75	0.13	0.07	0.31
Rb	0.23	0.48	0.23	0.22	0.44	0.56	0.17	0.24	0.28
Pb	2.09	0.07	0.09	0.18	0.16	0.11	0.16	0.07	0.18
Ni	0.17	0.07	0.05	0.19	0.29	0.66	0.08	0.10	0.15
Bi	0.485	<i>0.030</i>	<i>0.030</i>	0.061	<i>0.030</i>	<i>0.030</i>	0.061	<i>0.030</i>	0.061
Co	0.053	0.008	0.008	0.009	0.067	0.324	0.013	0.012	0.031
Be	0.067	<i>0.021</i>	<i>0.021</i>	<i>0.021</i>	<i>0.021</i>	<i>0.021</i>	<i>0.021</i>	<i>0.021</i>	<i>0.021</i>
As	0.108	0.016	0.013	0.013	0.014	0.011	0.015	0.012	0.021
Tl	0.159	<i>0.009</i>	<i>0.009</i>	<i>0.009</i>	<i>0.009</i>	<i>0.009</i>	0.088	0.083	0.021
Al	0.036	0.010	0.011	0.006	0.003	0.002	0.020	0.004	0.011
Sc	0.047	<i>0.008</i>	<i>0.008</i>	<i>0.008</i>	<i>0.008</i>	<i>0.008</i>	<i>0.008</i>	<i>0.008</i>	<i>0.008</i>
V	0.113	0.003	0.005	0.009	0.005	0.002	0.008	0.002	0.007
Li	0.029	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	0.007	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	0.006	0.006	0.006
Fe	0.035	0.004	0.003	0.005	0.006	0.006	0.004	0.003	0.006
Cr	0.053	<i>0.005</i>	<i>0.005</i>	<i>0.005</i>	<i>0.005</i>	<i>0.005</i>	<i>0.005</i>	<i>0.005</i>	<i>0.005</i>
Y	0.038	0.002	0.002	0.004	0.005	0.016	0.003	0.002	0.005
U	0.029	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>
Th	0.010	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>
Zr	0.00164	0.00012	0.00012	0.00028	0.00023	0.00016	0.00020	0.00012	0.00024

Elements sorted according to decreasing Plant/C-horizon ratio for all plants (All).

Néhány fűféle nehézfém-akkumulációja (Sun és Davies, 2007)

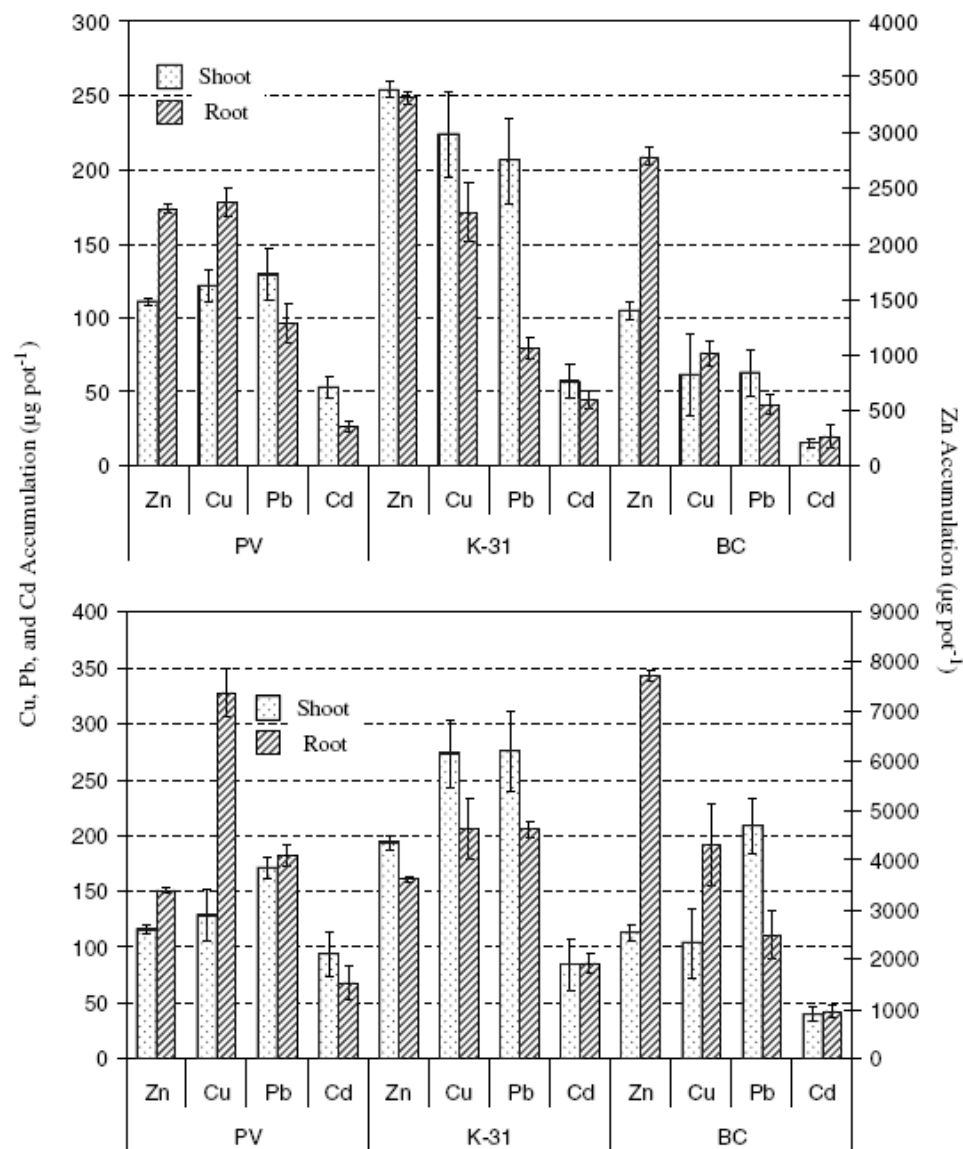


Fig. 4. The total mass accumulation of metals by different plant species at the low (top) and high (bottom) metal loadings.

Növények csoportosítása a fémfelvétel szerint (in Bradl, 2005)

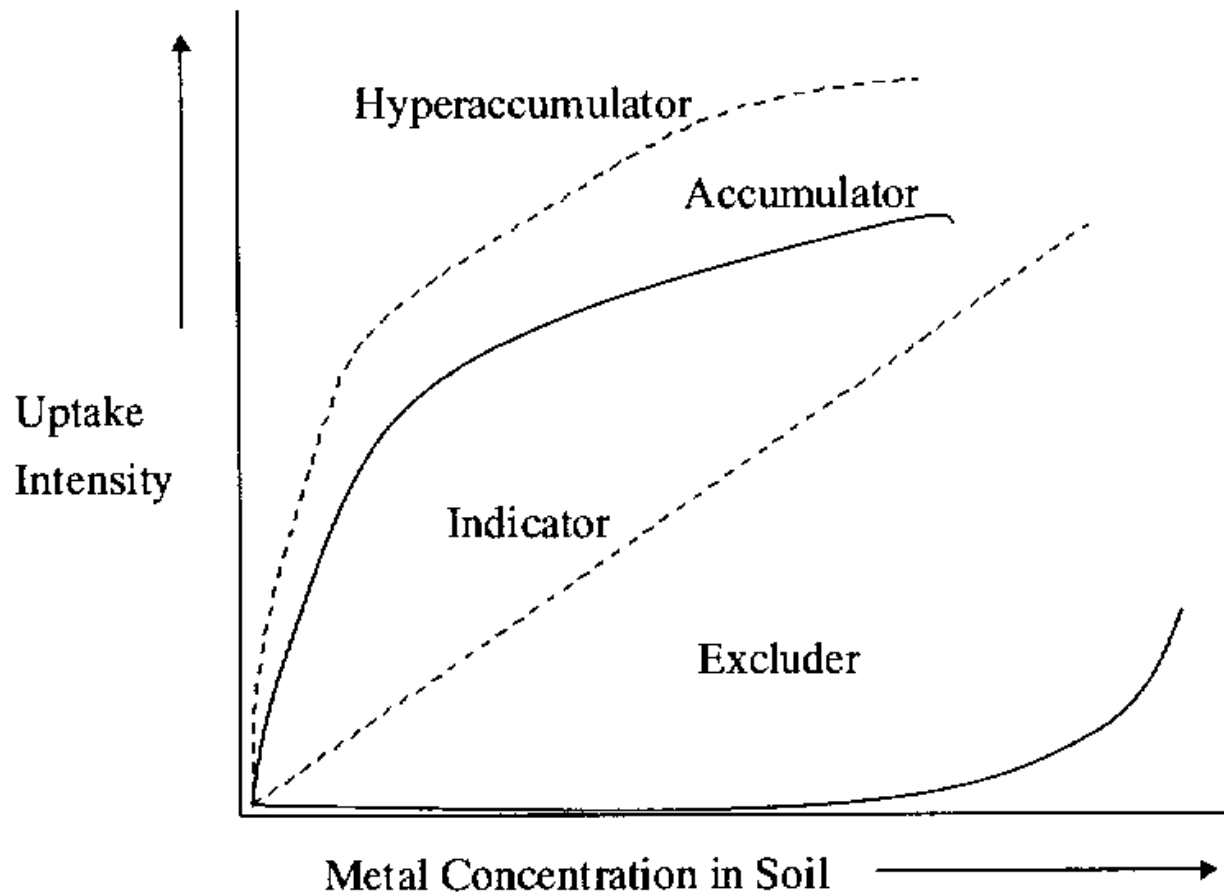


Fig. 27. Relative uptake and bioaccumulation potential among plant species (redrawn after Ref. 183).

A különböző elemek felhalmozódása a növényekben (Kabata-Pendias és Pendias, 1984)

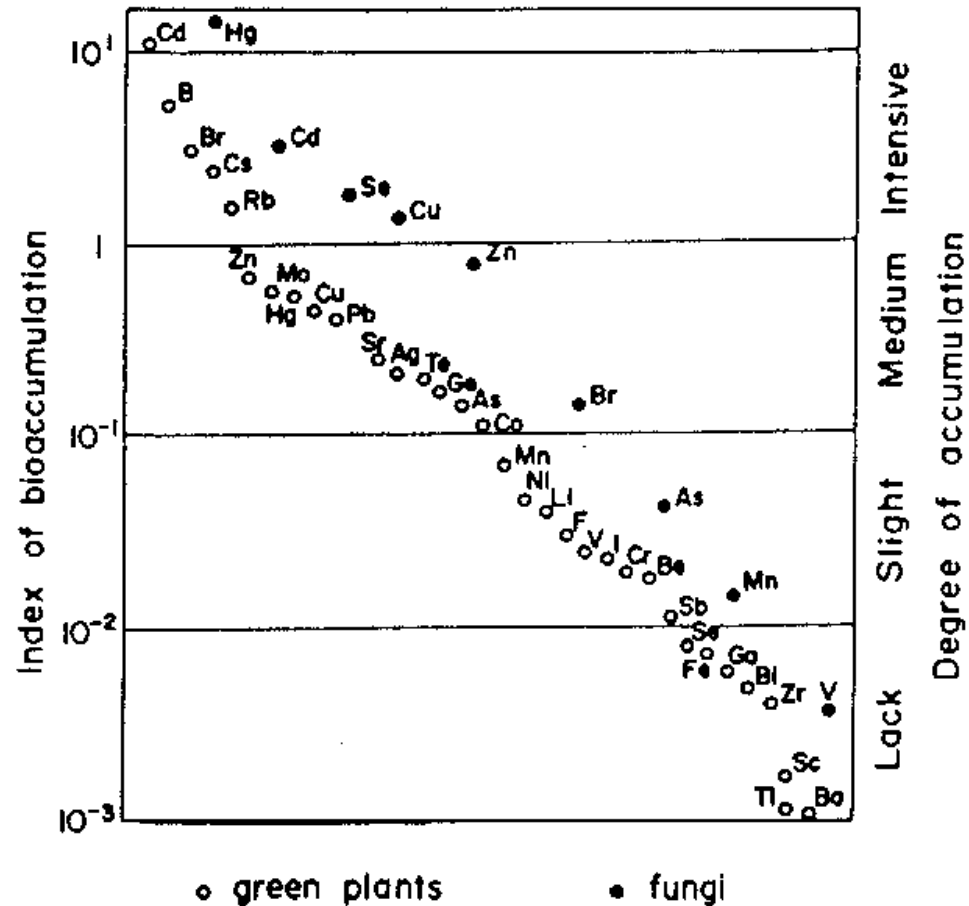


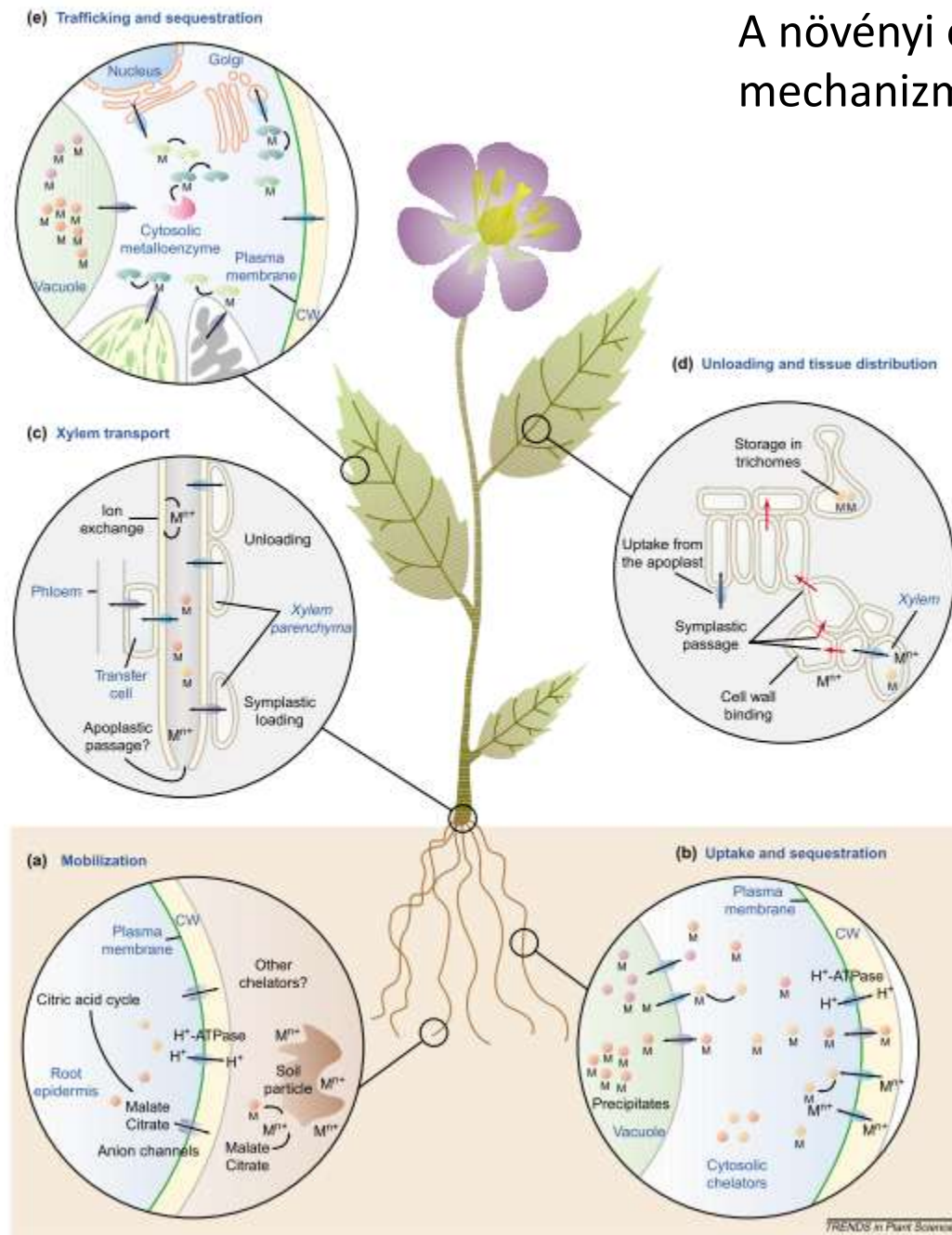
FIGURE 11. Bioaccumulation of trace elements by plants from soils. Index of accumulation was calculated as the ratio of trace elements in plants to their concentration in soils. The calculation is based on data for different plants and soils. Values for fungi are based on data from Byrne and Ravník.¹¹⁷

Fémfelhalmozódás hiperakkumulátor növényekben (Kabata-Pendias és Pendias, 1984)

Table 30
THE GREATEST ACCUMULATION OF
SOME METALS (PERCENT AW)
REPORTED IN VARIOUS PLANT
SPECIES^{609,613}

Element	Plant	
>10%		
Ni	<i>Alyssum bertolonii</i>	ternye (káposztafélék cs.)
Zn	<i>Thlaspi calaminare</i>	tarsóka (káposztafélék cs.)
1 to 3%		
Cr	<i>Pimelea suteri</i> and <i>Leptospermum scoparium</i>	boroszlánfélék cs. és mirtuszfélék cs. hüvelyesek r. ternye (káposztafélék cs.) csüdfű (pillangósvirágúak cs.) ikravirág (káposztafélék cs.) sásfélék cs. és mázlevél (rubiafélék cs.)
Co	<i>Crotalaria cobaltica</i>	
Ni	<i>Alyssum bertolonii</i>	
Se	<i>Astragalus racemosus</i>	
Sr	<i>Arabis stricta</i>	
U	<i>Uncinia leptostachya</i> and <i>Coprosma arborea</i>	
0.1 to 1%		
Cu	<i>Becium homblei</i>	árvacsalánfélék cs.
Hg	<i>Betula papyrifera</i>	papírnyír
W	<i>Pinus sibiricus</i>	szibériai fenyő
Zn	<i>Equisetum arvense</i>	mezei zsurló

A növényi elemfelhalmozás molekuláris mechanizmusai (Clemens et al., 2002)



A rizoszféra (Adriano et al., 2004)

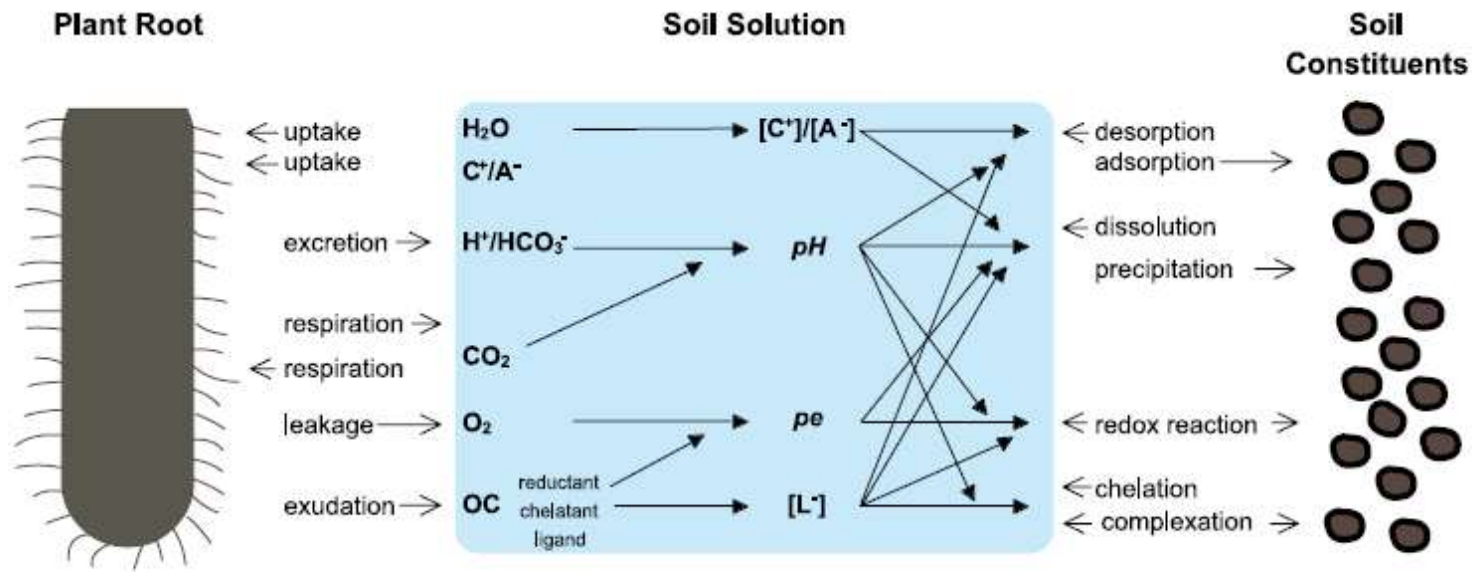


Fig. 2. Schematic of the rhizosphere, showing the various exudates and how they can influence abiotic factors and mechanisms in the soil–solution interface. Legends: OC = organic carbon; C^+ = cation; A^- = anion; L^- = ligand; pe = redox potential. Modified from Hinsinger (2001).

A rizoszféra és a teljes talaj geokémiai jellemzőinek összehasonlítása (Turpault et al., 2007)

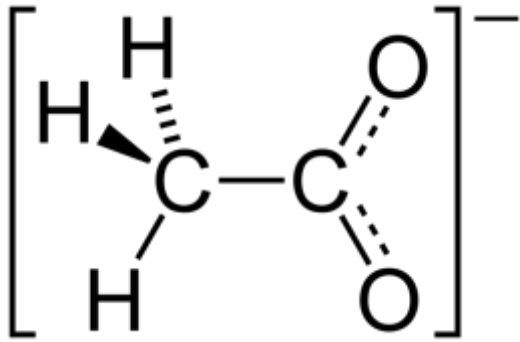
Table 2

Mean chemical characteristics of 30 soils samples (B=bulk; R=rhizospheric; RI=rhizospheric interface) sampled in March and in June at three soil layers (1, 2 and 3)

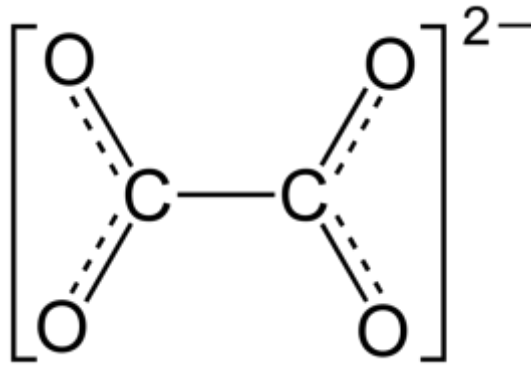
	Layer	March			June		
		B	R	RI	B	R	RI
pH	1	3.93 (0.13) ^{ax}	3.94 (0.09) ^{ax}		3.90 (0.12) ^{Ax}	3.98 (0.16) ^{Bx}	
	2	4.30 (0.12) ^{ax}	4.39 (0.13) ^{bx}	4.39 (0.12) ^{bx}	4.31(0.12) ^{Ax}	4.43 (0.13) ^{Bx}	4.47 (0.14) ^{Cy}
	3	4.40 (0.06) ^{ax}	4.53 (0.09) ^{bx}		4.42 (0.05) ^{Ax}	4.55 (0.10) ^{Ax}	
C g kg ⁻¹	1	118 (25) ^{ax}	120 (24) ^{ax}		125 (19) ^{Ax}	122 (22) ^{Ax}	
	2	49 (8) ^{ax}	56 (7) ^{bx}	61 (9) ^{Cx}	49 (6) ^{Ax}	55 (9) ^{Bx}	61 (11) ^{Cx}
	3	27 (6) ^{ax}	35 (6) ^{bx}	40 (8) ^{Cx}	29 (7) ^{Ax}	35 (7) ^{Bx}	45 (13) ^{Cy}
CEC cmol _c kg ⁻¹	1	17.0 (2.1) ^{ax}	16.9 (2.2) ^{ax}		18.3 (2.2) ^{Ay}	18.8 (2.5) ^{Ay}	
	2	10.7 (1.6) ^{ax}	11.8 (1.4) ^{bx}	12.0 (1.4) ^{bx}	11.1 (1.3) ^{Ax}	12.1 (1.9) ^{Bx}	12.7 (1.6) ^{Cy}
	3	7.3 (1.0) ^{ax}	7.8 (1.0) ^{bx}	8.4 (1.2) ^{Cx}	7.9 (1.3) ^{Ax}	8.4 (1.4) ^{By}	9.9 (1.7) ^{Cy}
BS %	1	24.0 (4.4) ^{ax}	24.1 (7.3) ^{ax}		22.5 (3.5) ^{Ax}	24.1 (6.6) ^{Ax}	
	2	11.1 (3.0) ^{ax}	12.2 (2.7) ^{ax}	17.1 (4.1) ^{bx}	12.0 (3.0) ^{Ax}	14.6 (4.9) ^{By}	22.5 (5.2) ^{Cy}
	3	10.1 (3.9) ^{ax}	13.2 (4.3) ^{bx}	18.7 (5.5) ^{Cx}	11.0 (3.6) ^{Ax}	14.9 (5.0) ^{Bx}	24.4 (6.6) ^{Cy}
K/CEC%	1	3.0 (0.4) ^{ax}	5.6 (1.6) ^{bx}		3.7 (2.4) ^{Ax}	7.0 (3.0) ^{By}	
	2	2.6 (0.4) ^{ax}	5.6 (1.4) ^{bx}	8.7 (2.7) ^{Cx}	3.1 (2.0) ^{Ax}	8.2 (3.8) ^{By}	13.3 (4.0) ^{Cy}
	3	2.9 (0.7) ^{ax}	7.4 (3.1) ^{bx}	10.5 (2.8) ^{Cx}	2.6 (0.7) ^{Ax}	9.9 (3.8) ^{By}	16.0 (4.6) ^{Cy}
Mg/CEC%	1	4.5 (1.5) ^{ax}	3.6 (1.2) ^{bx}		4.1 (0.9) ^{Ax}	2.9 (1.0) ^{Bx}	
	2	2.9 (1.9) ^{ax}	1.9 (0.7) ^{bx}	2.7 (1.6) ^{ax}	3.0 (1.5) ^{Ax}	1.5 (1.5) ^{Bx}	2.8 (1.4) ^{Ax}
	3	3.2 (3.2) ^{ax}	1.8 (0.9) ^{bx}	2.9 (1.6) ^{ax}	3.0 (1.8) ^{Ax}	0.9 (1.5) ^{By}	1.9 (1.7) ^{ABy}
Ca/CEC%	1	16.5 (3.6) ^{ax}	15.0 (5.0) ^{bx}		14.6 (2.7) ^{Ay}	14.2 (3.8) ^{Bx}	
	2	5.6 (1.6) ^{ax}	4.7 (1.2) ^{bx}	5.7 (1.3) ^{ax}	5.9 (1.6) ^{Ax}	4.8 (1.6) ^{Bx}	6.4 (1.5) ^{Ax}
	3	4.1 (1.6) ^{ax}	4.0 (1.5) ^{ax}	5.3 (2.0) ^{bx}	5.5 (2.2) ^{By}	4.0 (1.7) ^{Ax}	6.5 (2.2) ^{Cy}
EA/CEC%	1	76 (4) ^{ax}	76 (7) ^{ax}		77 (3.5) ^{Ax}	76 (6.6) ^{Ax}	
	2	89 (3) ^{ax}	88 (3) ^{ax}	83 (4) ^{bx}	88 (3) ^{Ax}	85 (5) ^{By}	77 (5) ^{Cy}
	3	90 (4) ^{ax}	87 (4) ^{bx}	82 (5) ^{Cx}	89 (4) ^{Ax}	85 (5) ^{Bx}	76 (7) ^{Cy}
Ht/CEC%	1	14.5 (2.3) ^{ax}	11.2 (1.6) ^{bx}		16.0 (1.8) ^{Ay}	15.6 (2.4) ^{Ay}	
	2	9.0 (1.1) ^{ax}	5.2 (3.6) ^{bx}	5.3 (3.0) ^{bx}	8.85 (1.2) ^{Ax}	8.8 (1.1) ^{Ay}	8.7 (1.5) ^{Ay}
	3	8.1 (2.5) ^{ax}	4.9 (3.8) ^{bx}	4.0 (3.9) ^{bx}	7.7 (2.3) ^{Ax}	7.9 (0.9) ^{Ay}	7.6 (2.6) ^{Ay}
Al _t /CEC%	1	62 (4) ^{ax}	65 (8) ^{bx}		62 (4) ^{Ax}	60 (6) ^{Ay}	
	2	80 (3) ^{ax}	83 (4) ^{bx}	78 (5) ^{ax}	79 (3) ^{Ax}	77 (5) ^{By}	69 (5) ^{Cy}
	3	82 (4) ^{ax}	82 (6) ^{ax}	77 (6) ^{bx}	81 (4) ^{Ax}	77 (5) ^{By}	68 (6) ^{Cy}
Al _d /CEC%	1	76 (8) ^{ax}	72 (10) ^{bx}		65 (7) ^{Ay}	72 (8) ^{Bx}	
	2	96 (6) ^{ax}	91 (13) ^{bx}	89 (12) ^{bx}	81 (5) ^{Ay}	93 (10) ^{Bx}	85 (12) ^{Ax}
	3	98 (9) ^{ax}	90 (12) ^{bx}	83 (11) ^{Cx}	83 (7) ^{By}	90 (10) ^{Ax}	79 (9) ^{Cx}

CEC: cation exchange capacity; BS: Base saturation; EA: Exchangeable acidity; Al_t: titrated aluminium; Al_d: Aluminium determined by inductively coupled plasma emission spectrometry and affected of three charges (+); Mean followed by standard deviation in between parentheses. The letters a, b and c are used to compare B, R and RI soils sampled in March; A, B and C are used for B, R and RI soils sampled in June; x and y are used to temporal effect between March and June for each soil (B, R and RI). Different letters indicate that the differences are significant at 95%.

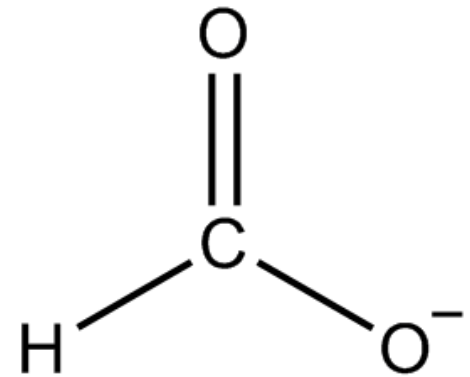
Szerves savak anionjai a talajoldatban



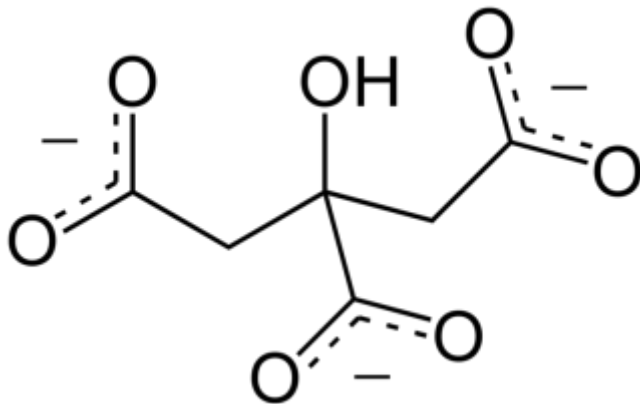
Acetát anion
0-3151 $\mu\text{M}/\text{cm}^3$



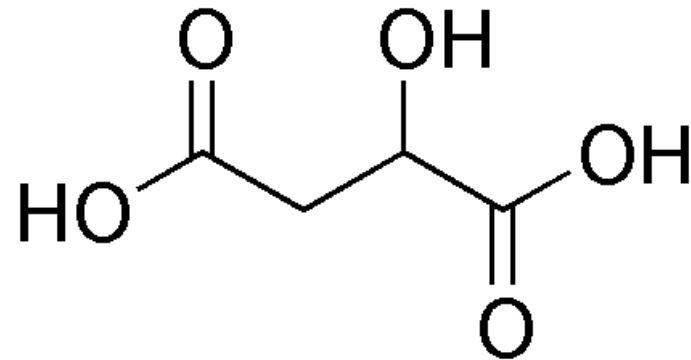
Oxalát anion
0-550 $\mu\text{M}/\text{cm}^3$



Formát anion
0-2277 $\mu\text{M}/\text{cm}^3$



Citrát anion
0-4700 $\mu\text{M}/\text{cm}^3$

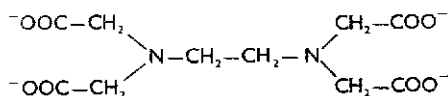
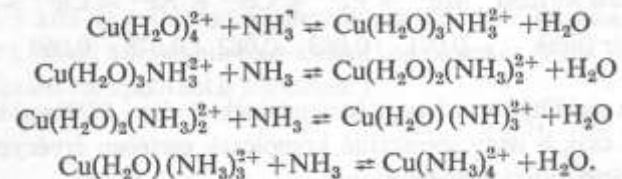


Malátsav
0-165 $\mu\text{M}/\text{cm}^3$

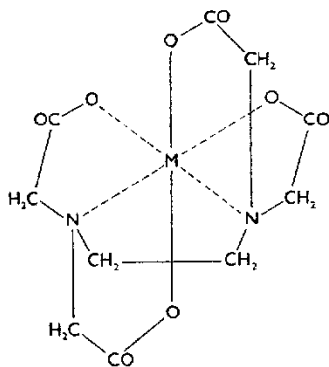
Feladatuk: savanyítás és komplexképzés

Fém-szerves komplexek (Kőrös, 1980)

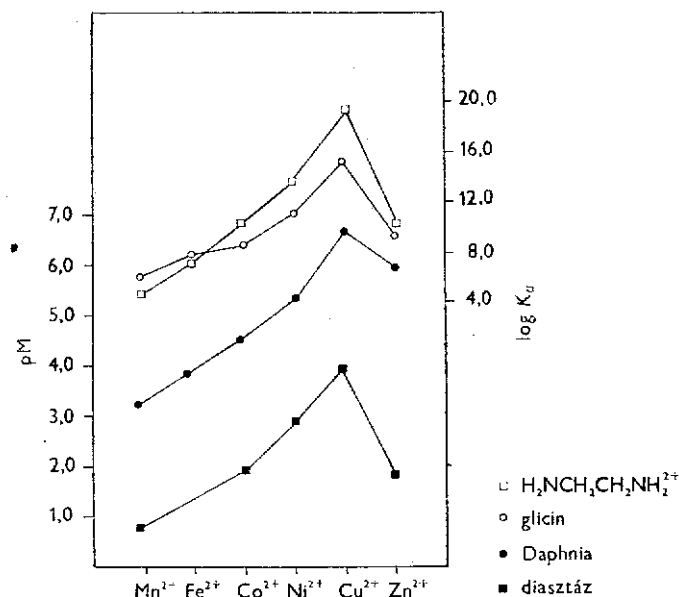
Mn ²⁺	6	Ni ²⁺	4, 6
Fe ²⁺	6	Cu ⁺	2, 4
Fe ³⁺	6	Cu ²⁺	4, 6
Co ²⁺	4, 6	Zn ²⁺	4



2-4. ábra. Etilén-diamin-tetraacetát



2-5. ábra. Fém-EDTA komplex térbeli felépítése



2-28. ábra. Kapcsolat a komplexstabilitás és a toxicitás között egyes kétértékű átmenetifém-ionok esetében. K_u a kétértékű átmenetifém-ion etilén-diamin-, illetve glicin-komplexének stabilitási állandója. pM annak a fémion-koncentrációnak a negatív logaritmus, amely ahhoz szükséges, hogy adott számú *Daphnia* 50%-át elpusztítsa vagy felére csökkentse a diasztáz enzim hatását

Fém-szerves komplexek: a Pearson-féle koncepció (Kőrös, 1980)

2-6. táblázat

S a v		
kemény		lágý
kicsi	polarizálhatóság	nagy
kicsi	elektronegativitás	nagy
nagy	pozitív töltés	kicsi
kicsi	méret	nagy
ionos	kötéstípus	kovalens, π -kötés

B á z i s

kemény		lágý
kicsi	polarizálhatóság	nagy
nagy	elektronegativitás	kicsi
nagy	negatív töltés	kicsi
kicsi	méret	nagy
ionos	kötéstípus	kovalens, π -kötés

2-7. táblázat

S a v a k		
„Kemény” savak	„Lágý” savak	Határesetek
H^+ , Na^+ , K^+ Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} Al^{3+} , Fe^{3+}	Cu^+ , Ag^+ Pt^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}
B á z i s o k		
„Kemény” bázisok	„Lágý” bázisok	Határesetek
H_2O , OH^- , F^- CH_3COO^- , CO_3^{2-} , O^{2-} , PO_4^{3-} R_2O , Cl^- , RO^- SO_4^{2-} , NH_3	R_2S , RSH , RS^- , I^- , R_3P , SCN^- S^{2-}	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , Br^-

Fém-komplexek képzése szerves savakkal (Jones, 1998)

Table 4. Stability constants of organic acid-metal complexes (Martell and Smith, 1976–1989). Where possible stability constants represent conditions at 25 °C and zero ionic strength. M:H:L ratio indicates the stoichiometry of the complex where m indicates metal, L indicates ligand and H indicates protons

Metal	M:L:H ratio	Malate	Citrate	oxalate
H^+	1:1	5.10	6.40	4.27
	2:1	3.46	4.76	1.25
	3:1	–	3.13	–
K^+	1:1	0.40	0.56	0.90
Mg^{2+}	1:1	1.55	4.84	3.43
	1:2	–	–	4.24
	1:1:1	0.77	2.59	–
Ca^{2+}	1:1	2.72	4.85	3.19
	1:1.H ₂ O _(s)	–	–	–8.80
	1:2	–	–	2.69
Mn^{2+}	1:1:1	1.39	2.93	1.38
	1:1	2.24	3.70	3.95
	1:2	–	–	4.40
Zn^{2+}	1:1	3.32	4.70	4.87
	1:2	5.90	7.65	–
	1:1:1	2.00	2.96	1.72
Cu^{2+}	1:1	3.33	5.90	6.23
	1:2	8.40	–	4.00
	1:1:1	1.96	3.70	–
Fe^{3+}	2:2	8.0	13.2	–
	1:1	7.1	11.50	7.74
	1:2	–	–	13.64
	1:3	–	–	18.49
Al^{3+}	2:2	12.85	–	–
	1:1	6.00	7.87	6.1
	1:2	–	11.7	11.1
	1:3	–	–	15.12

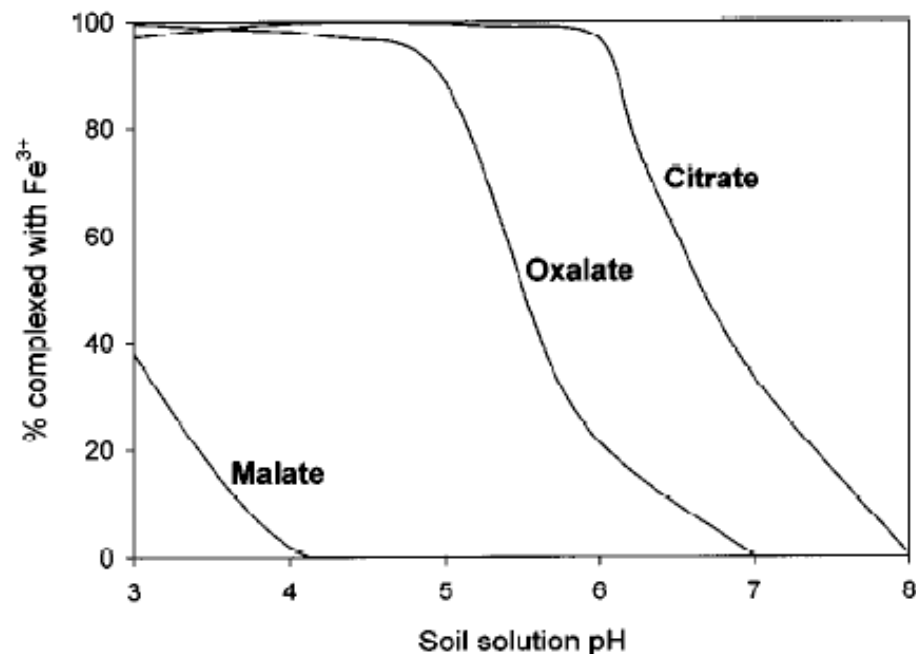


Figure 5. Ability of three organic acids to form stable complexes with Fe^{3+} as a function of pH as predicted with the chemical speciation program Geochem-PC (Parker et al., 1995). The Fe^{3+} and organic acid concentration was fixed at 100 μM .

A kelátképzők hatása a felvehetőségre (Evangelou et al., 2007)

Table 1
Effect of the addition of EDTA on the mobilisation and uptake of heavy metals in various studies

EDTA						
Amount added (mmol kg ⁻¹)	Heavy metal	Plant available heavy metal in soil	Heavy metal uptake	Crop	Side effects	Reference
3	Pb	Approx. 23-fold (H ₂ O-extractable)	26-fold	Indian mustard (<i>B. juncea</i>)	No side effect (≥ 10 mmol kg ⁻¹ biomass and transpiration reduction)	Epstein et al. (1999)
5	Cu	102-fold	12-fold	Corn (<i>Z. mays</i>)	Decrease of plant growth to 60% of control	Luo et al. (2005)
	Pb	496-fold	27-fold			
	Zn	5-fold	1.4-fold			
	Cd	114-fold (H ₂ O-extractable)	3.3-fold			
	Cu		14-fold	white bean (<i>P. vulgaris</i>)	To 76% and signs of chlorosis, necrosis	
	Pb		70-fold			
	Zn		1.7-fold			
	Cd		3.3-fold			
1.6	Zn	From mobilised	1.5-fold	Sunflower (<i>H. annuus</i>)	No toxicity symptoms	Meers et al. (2005)
	Cu	fraction only	1.5-fold			
	Cd	2.2% Zn, 0.8%	2-fold			
	Ni	Cu, 7.3% Ni were taken up (H ₂ O-extractable)	1.8 fold			
5	Cd	42-fold	11-fold	Rainbow pink (<i>Dianthus chinensis</i>)	Not mentioned	Lai and Chen (2005)
	Zn	6.3-fold	Not sig.			
	Pb	50-fold (H ₂ O-extractable)	15-fold			
0.13	Cd	400-fold (H ₂ O-extractable)	Up to 2-fold	Indian mustard (<i>B. a juncea</i>)	Biomass reduction	Jiang et al. (2003)
4 times 10	Pb	3500-fold	59.7-fold	Chinese cabbage (<i>B. rapa</i>)	Biomass reduction, necrosis and chlorosis	Grčman et al. (2003)
	Cd	5400-fold	3-fold			
	Zn	50-fold (H ₂ O-leaching)	3-fold			
3	Cu	30-fold	2.6-fold	Indian mustard (<i>B. juncea</i>)	No toxicity symptoms	Wu et al. (2004)
	Zn	1.3-fold	Not sig.			
	Pb	5.7-fold	2.8-fold			
	Cd	Not sig. (NH ₃ NO ₄ -extr.)	Not sig.			
1.39	Pb	315-fold (H ₂ O-extractable)	57.4-fold	corn (<i>Z. mays</i>)	Probably biomass reduction	Huang et al. (1997)
			111-fold			Kos et al. (2003)
5	Pb	107-fold (H ₂ O-extractable)	48-fold	White mustard (<i>S. alba</i>)	No symptoms mentioned	

A fémek felvehetőségéhez hozzájáruló folyamatok (Ross, 1994)

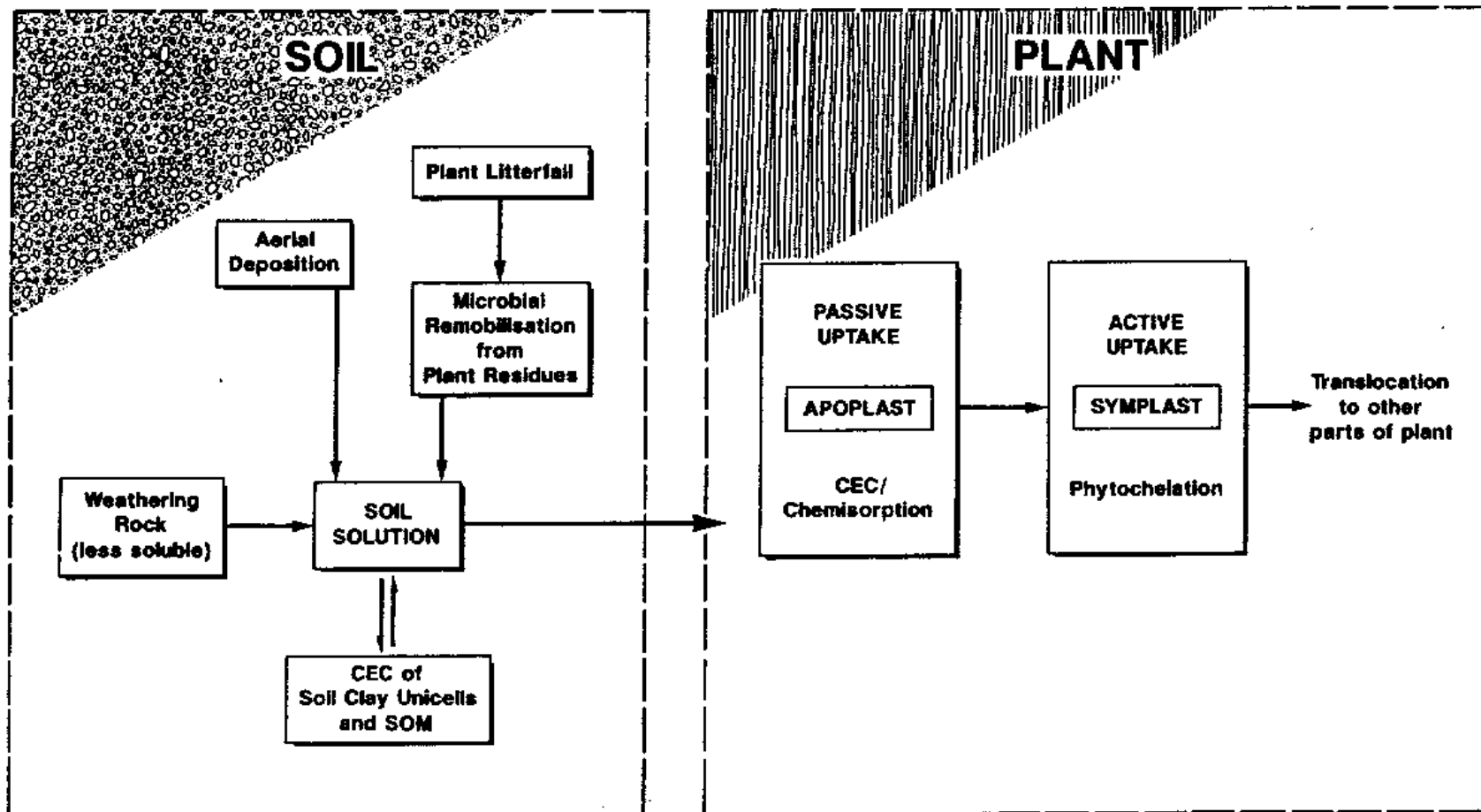


Figure 2.3. Soil and plant cell processes contributing to bioavailability and uptake of metals by plants

A gyökér szerkezete a felvételi módokkal (Ross, 1994)

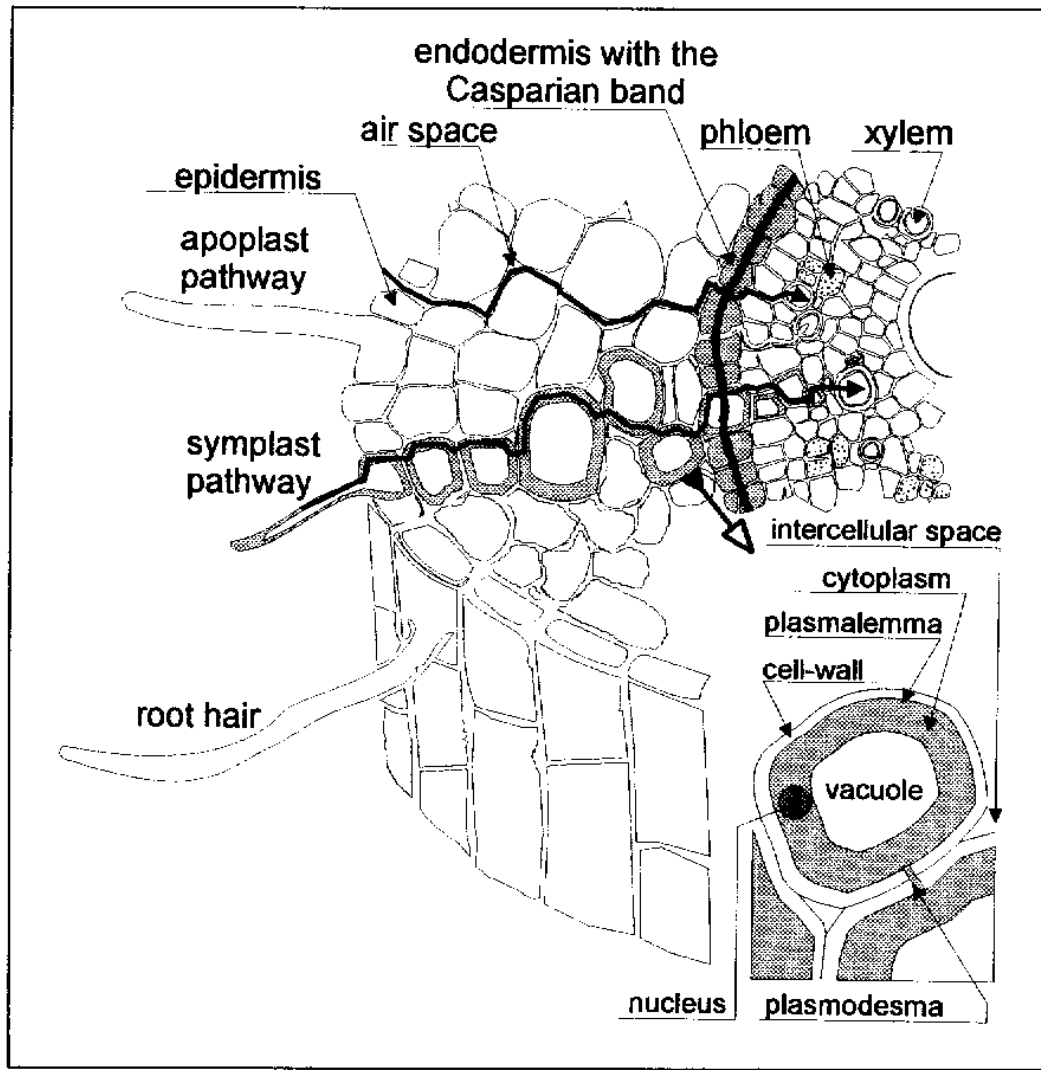


Fig. 2.6. A schematized root cross section showing apoplast and symplast pathways, as well as plasmodesmata, which allow the transfer of water and ions from one cell to the next.

A gyökérsejt-membrán egyszerűsített szerkezete (Marschner, 1997)

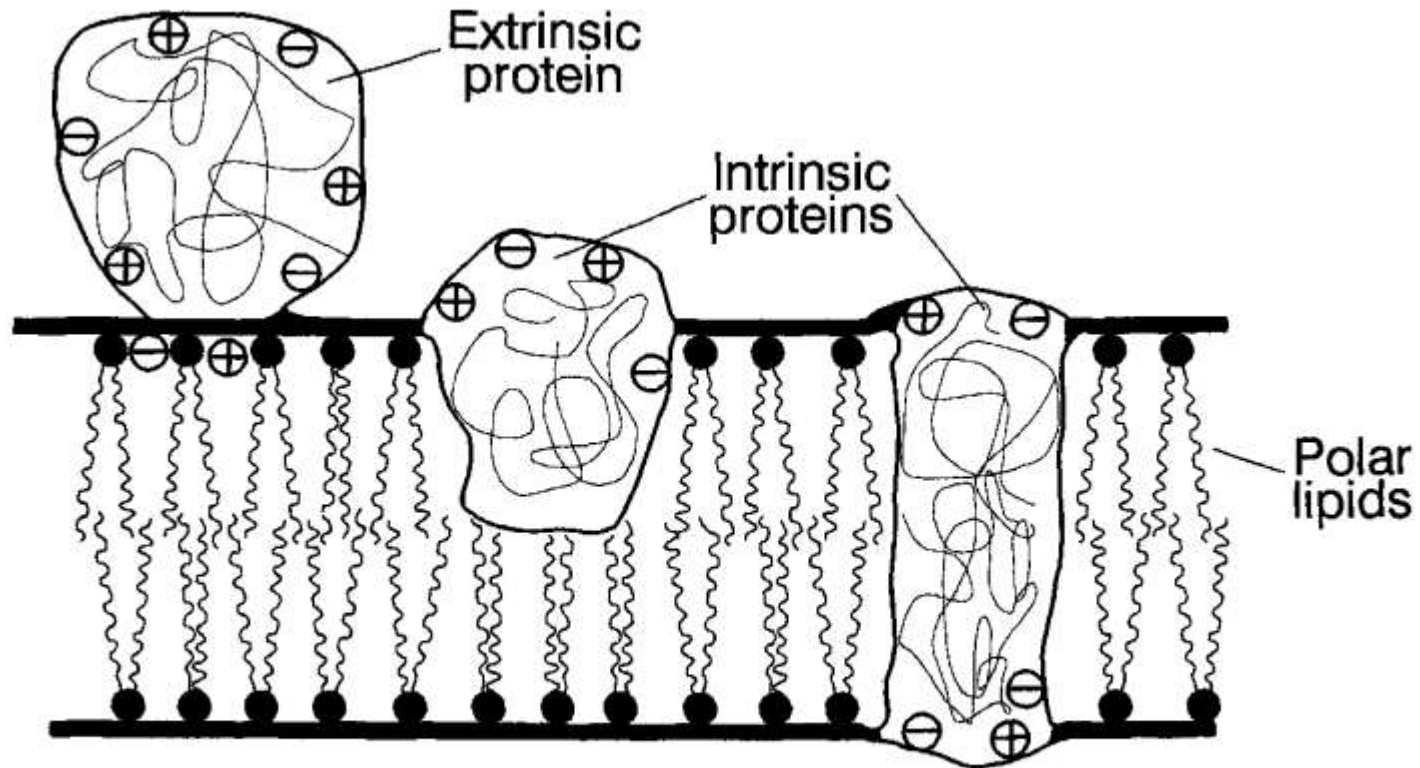


Fig. 2.4 Model of a biomembrane with polar lipids and with either extrinsic or intrinsic, integrated proteins. The latter can cross the membrane to form 'protein channels'.

Ion- és szerves sav transzport a sejtmembránon keresztül (Jones, 1998)

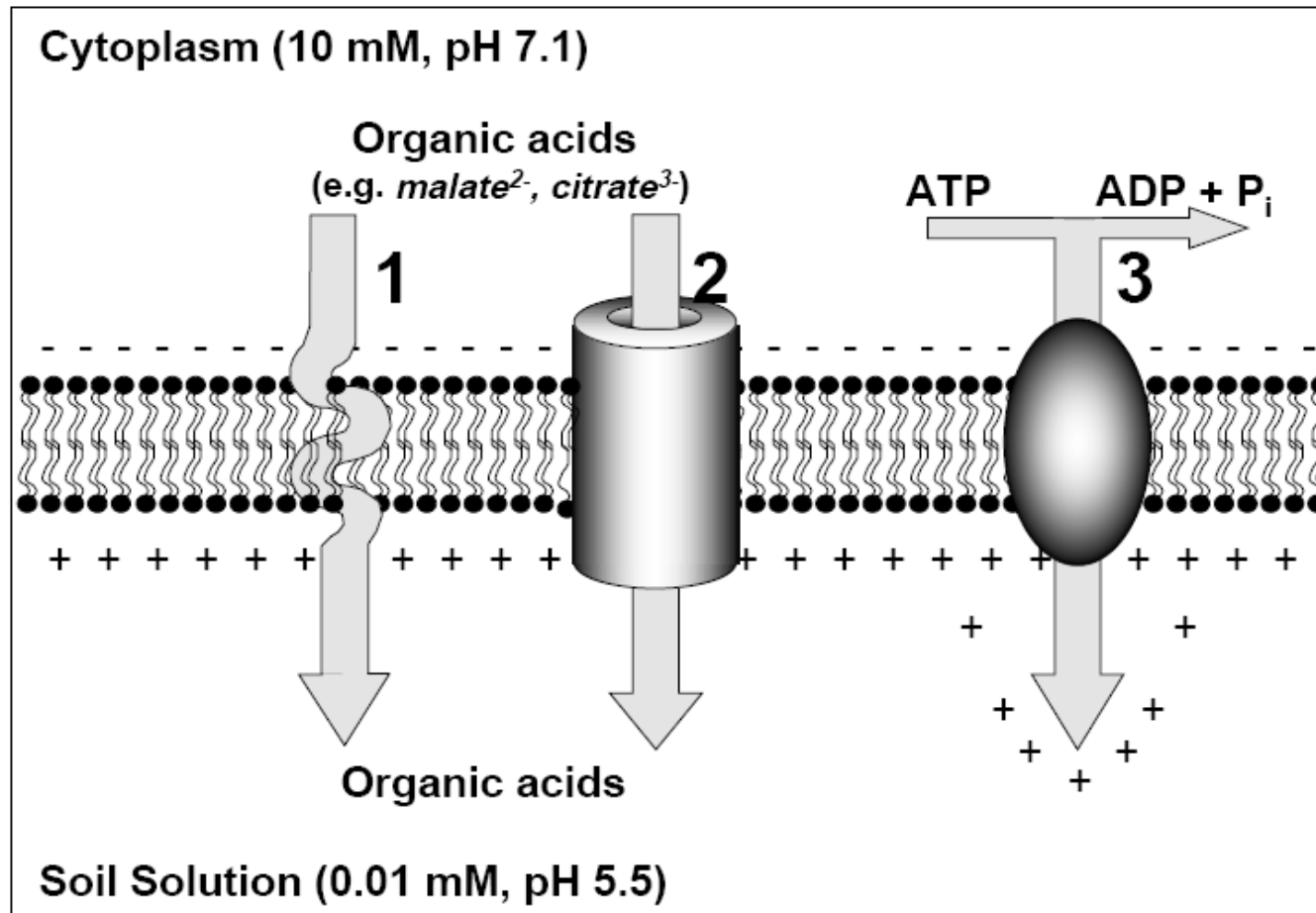


Figure 3. Schematic representation of the two main routes of organic acid efflux from the cytoplasm of root cells into the soil solution. The first (1) represents the slow passive diffusion across the lipid bilayer, whereas the second (2) represents efflux through a plasma membrane channel protein. The direction of transport by both mechanisms is controlled by the electrochemical potential gradient (charge and concentration) across the membrane which is partly generated by the H^+ -ATPase (3).

A protonpumpák működése a sejtmembránon és a tonoplaszton keresztül

(Marschner, 1997)

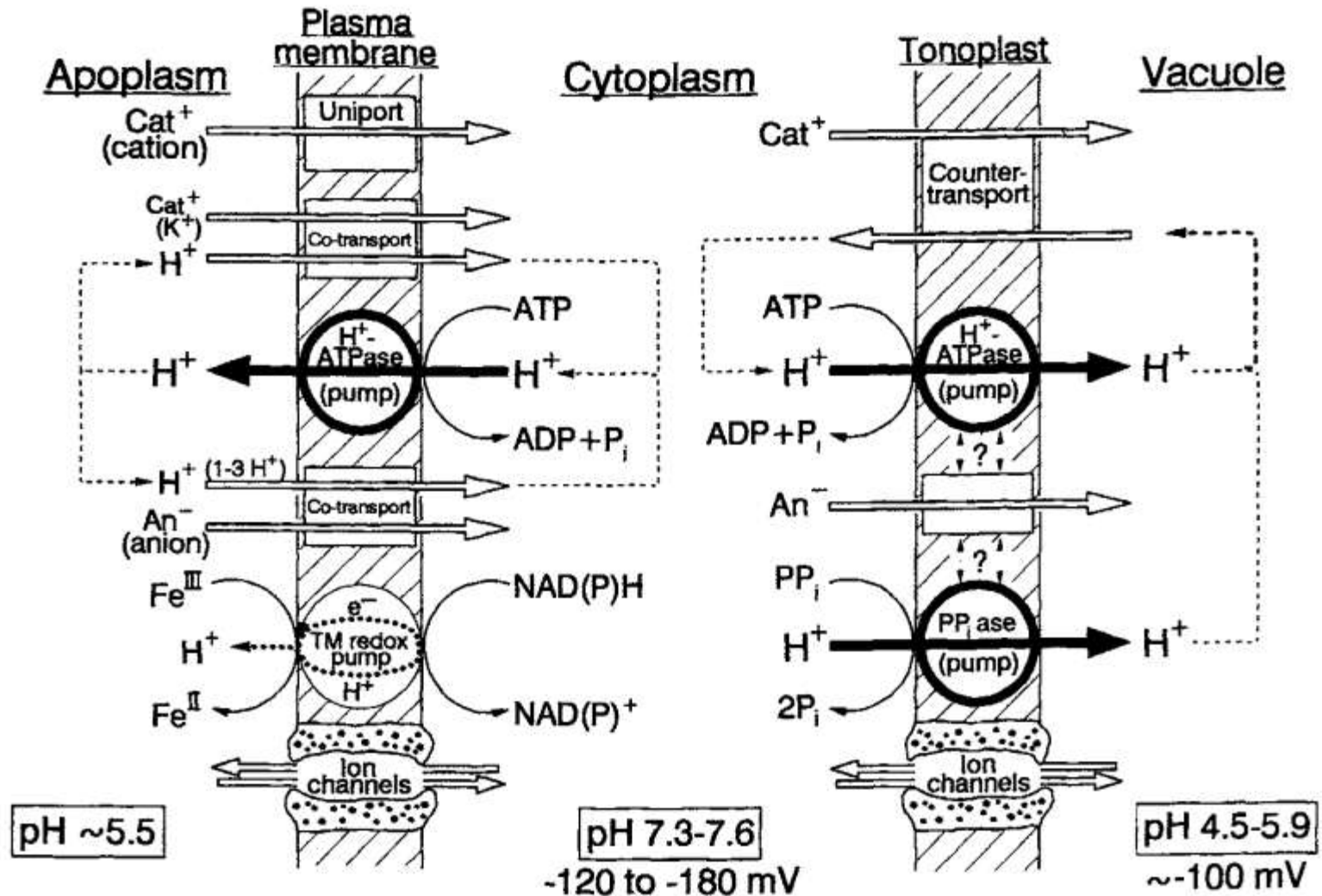


Fig. 2.9 Model for the functioning and location of electrogenic proton pumps (H^+ -ATPase, PP_i ase), transmembrane redox pump (NAD(P)oxidase), ion channels, and transport of cations and anions across the plasma membrane and tonoplast.

Lehetséges növényi reakciók a vashiányra (in Lambers et al., 1998)

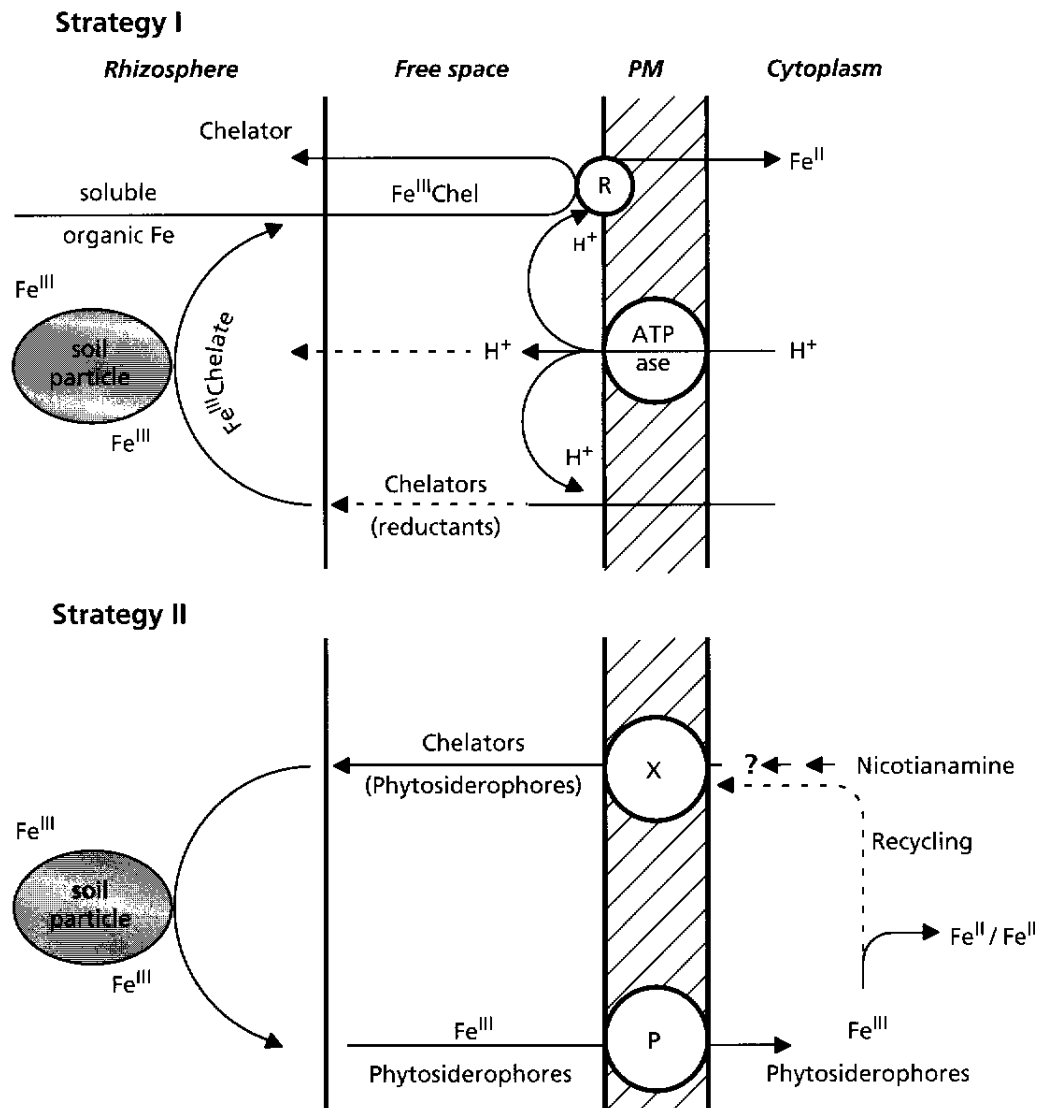


FIGURE 17. Induction of the capacity to absorb Fe as affected by Fe-deficiency in cucumber (strategy I) and barley (strategy II) (Römheld 1987). Copyright Physiologia Plantarum.

Elemfelvétel segítése a mikorrhizák által (in Lambers et al., 1998)

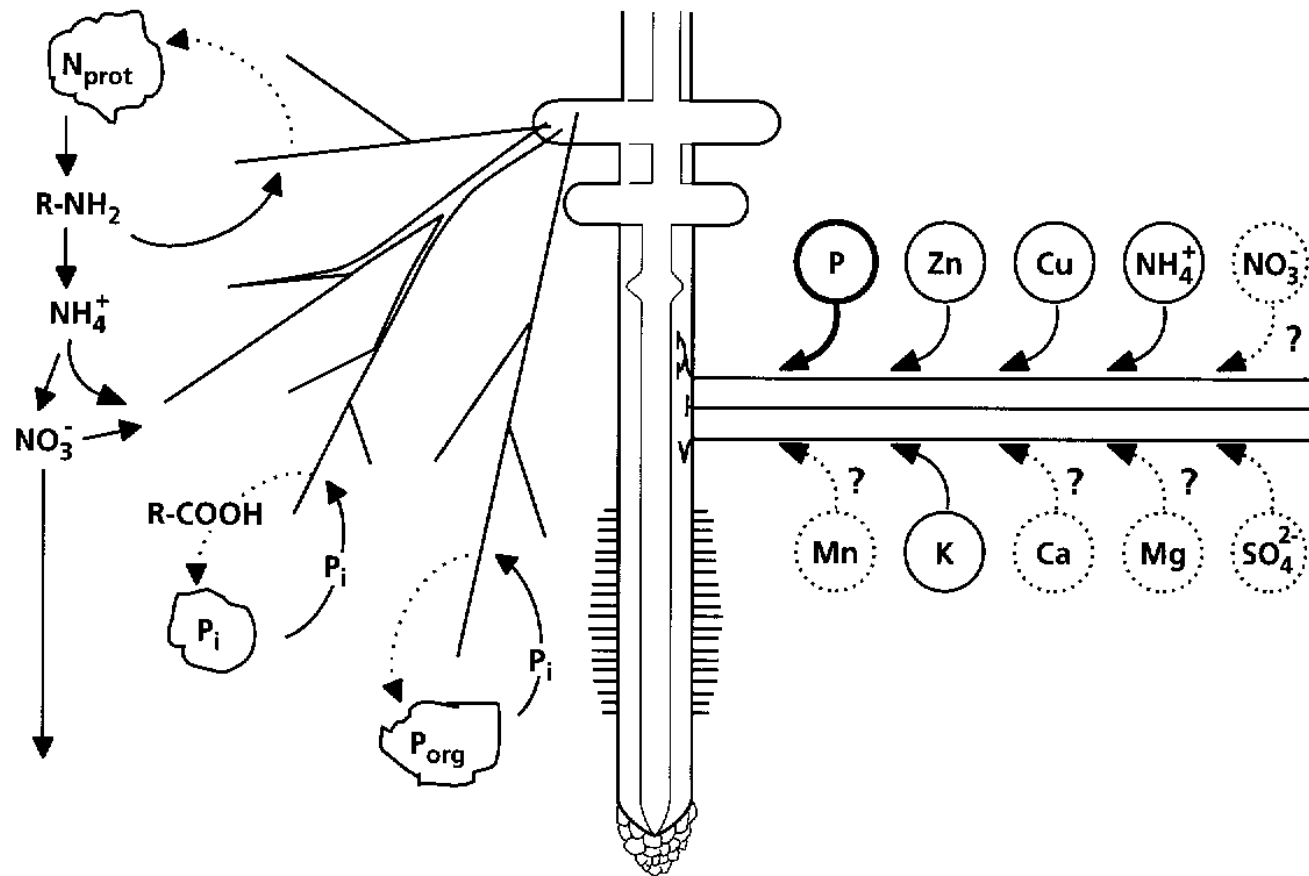


FIGURE 6. Schematic presentation of components of the nutrient acquisition from the soil by vesicular-arbuscular mycorrhizal roots (right). The thickness of the circle indicates the importance of VAM in acquiring this nutrient (? indicates lack of definitive information). Additional components in ectomycorrhizal roots are also shown (left). Note that all mycorrhizas enhance the availability of soil nutrients by enlarging the soil volume that is exploited and

that this is most relevant for those nutrients that are least mobile (e.g., phosphate). Ectomycorrhizas excrete hydrolytic enzymes, which allows them to use organic forms of both P and N, and chelating organic acids, which allows the use of poorly soluble forms of inorganic P (after Marschner & Dell 1994). Copyright Kluwer Academic Publishers.

Toxikus hatásokhoz kapcsolódó folyamatok a növényekben (Bowen, 1979)

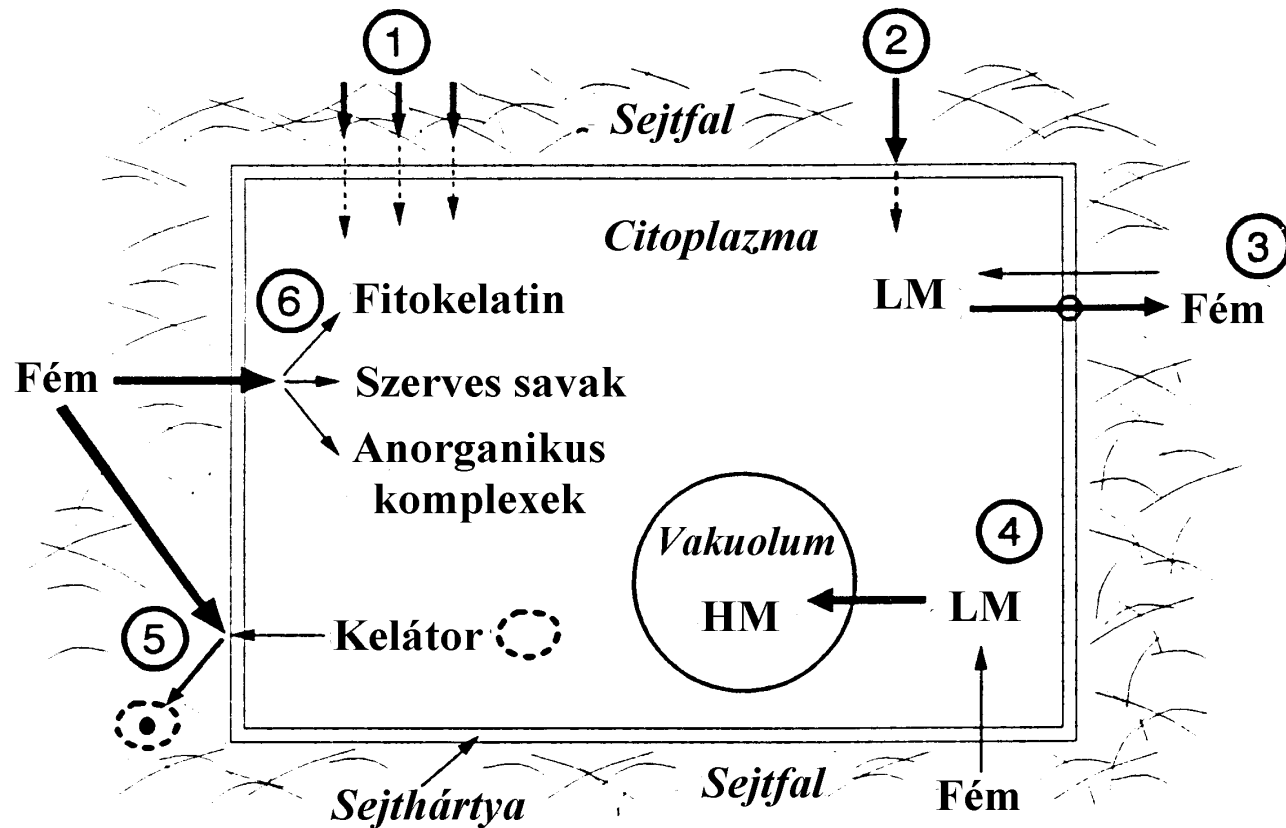
- A sejtfal permeabilitásának megváltozása: Ag, Au, Br, Cd, Cu, F, hg, I, Pb, UO₂
- Tiol-csoportok kölcsönhatása kationokkal: Ag, Hg, Pb
- Esszenciális nyomelemekel történő versengés: As, Sb, Se, Te, W, F
- Foszfát-csoportokkal és az ADP vagy ATP reaktív csoportjaival lezajló reakciók: Al, Be, Sc, Y, Zr, nehézfémek
- Esszenciális ionok helyettesítése: Cs, Li, Rb, Se, Zr
- Kötődési helyek elfoglalása esszenciális ionok előtt: As, F, B, Br, Se, Te, W

Elemek toxikus hatása a növényekben (Kabata-Pendias és Pendias, 1984)

Table 29
GENERAL EFFECTS OF TRACE ELEMENT TOXICITY ON COMMON CULTIVARS^{46,241,381,395,531,731}

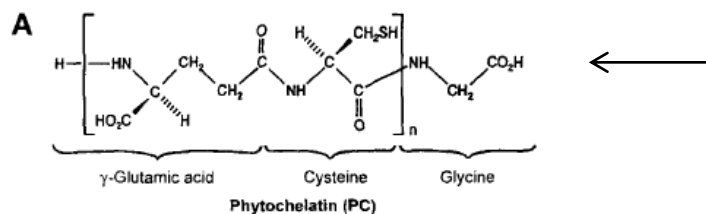
Element	Symptoms	Sensitive crop
Al	Overall stunting, dark green leaves, purpling of stems, death of leaf tips, and coralloid and damaged root system	Cereals
As	Red-brown necrotic spots on old leaves, yellowing or browning of roots, depressed tillering	—
B	Margin or leaf tip chlorosis, browning of leaf points, decaying growing points, and wilting and dying-off of older leaves	Cereals, potatoes, tomatoes, cucumbers, sunflowers, and mustard
Cd	Brown margin of leaves, chlorosis, reddish veins and petioles, curled leaves, and brown stunted roots	Legumes (bean, soybean), spinach, radish, carrots, and oats
Co	Interveinal chlorosis in new leaves followed by induced Fe chlorosis and white leaf margins and tips, and damaged root tips	—
Cr	Chlorosis of new leaves, injured root growth	—
Cu	Dark green leaves followed by induced Fe chlorosis, thick, short, or barbed-wire roots, depressed tillering	Cereals and legumes, spinach, citrus seedlings, and gladiolus
F	Margin and leaf tip necrosis, and chlorotic and red-brown points of leaves	Gladiolus, grapes, fruit trees, and pine trees
Fe	Dark green foliage, stunted growth of tops and roots, dark brown to purple leaves of some plants (e.g., "bronzing" disease of rice)	Rice and tobacco
Hg	Severe stunting of seedlings and roots, leaf chlorosis and browning of leaf points	Sugarbeets, maize, and roses
Mn	Chlorosis and necrotic lesions on old leaves, blackish-brown or red necrotic spots, accumulation of MnO ₂ particles in epidermal cells, drying tips of leaves, and stunted roots	Cereals, legumes, potatoes, and cabbage
Mo	Yellowing or browning of leaves, depressed root growth, depressed tillering	Cereals
Ni	Interveinal chlorosis in new leaves, gray-green leaves, and brown and stunted roots	Cereals
Pb	Dark green leaves, wilting of older leaves, stunted foliage, and brown short roots	—
Rb	Dark green leaves, stunted foliage, and increasing amount of shoots	—
Se	Interveinal chlorosis or black spots at Se content at about 4 ppm, and complete bleaching or yellowing of younger leaves at higher Se content, pinkish spots on roots	—
Zn	Chlorotic and necrotic leaf tips, interveinal chlorosis in new leaves, retarded growth of entire plant, and injured roots resemble barbed wire	Cereals and spinach

Lehetséges nehézfém tolerancia-mechanizmusok növényekben (Marschner, 1995)

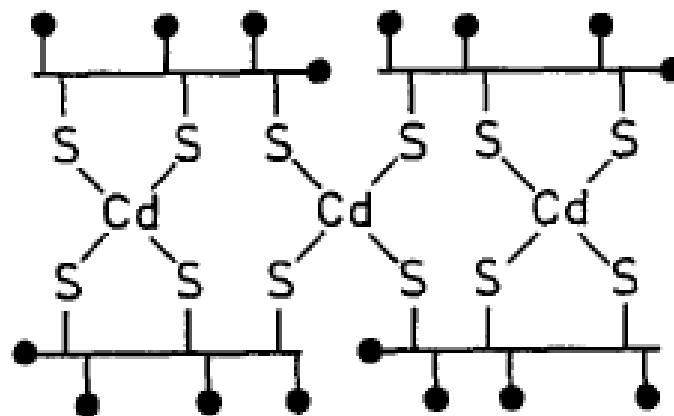
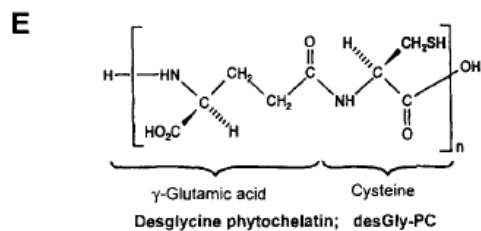
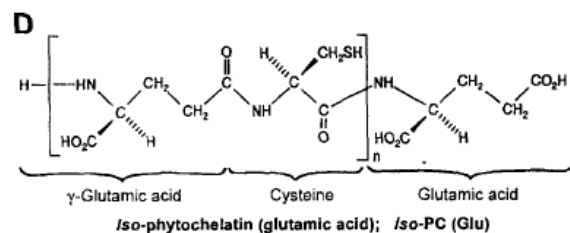
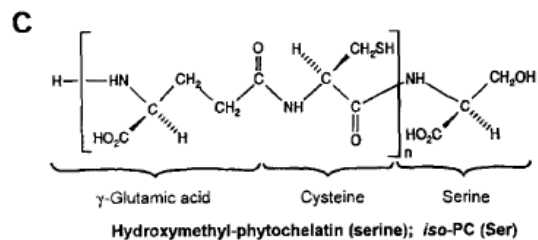
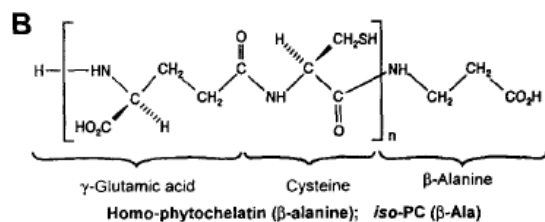


- (1). immobilizáció az apoplasztban, (2). csökkent beáramlás a membránon keresztül, (3). aktív transzport az extracelluláris tér irányában, (4). raktározás a sejtüregbn, (5). sejten kívüli kelatizáció a plazmamembránon, (6). kelatizálás a sejten belül

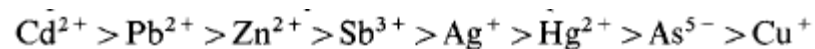
Fitokelatin – a növények komplexképző és inaktiválószerre



Különböző növénytípusokból izolált fitokelatinok (Zenk, 1996)

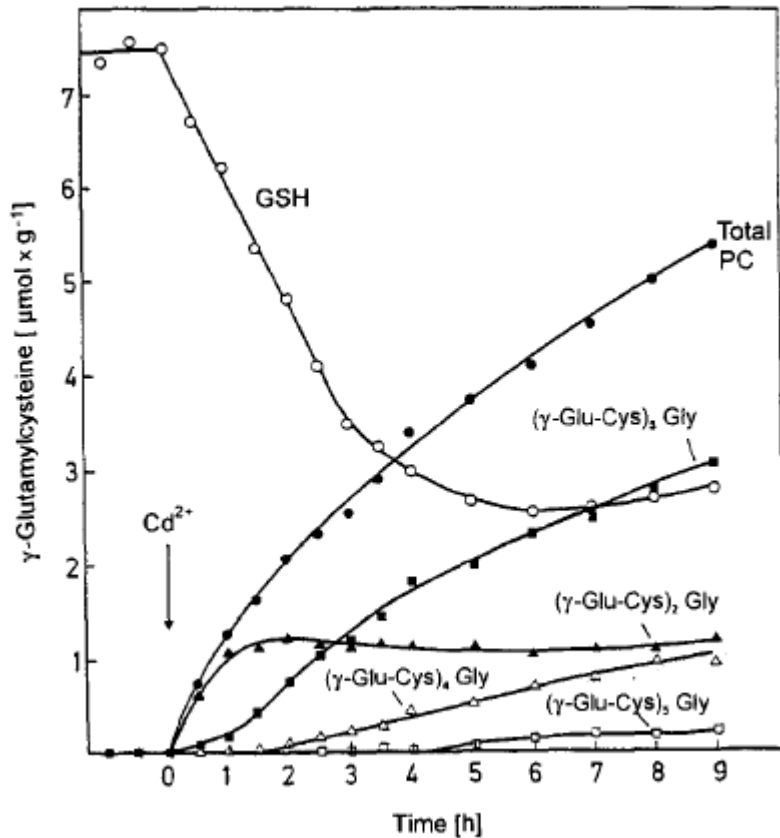


A Cd-PC komplex szerkezete. A fekete körök koordinálatlan karboxilát csoportok, amelyek negatív felületi töltést adnak a komplexnek. (Zenk, 1996)

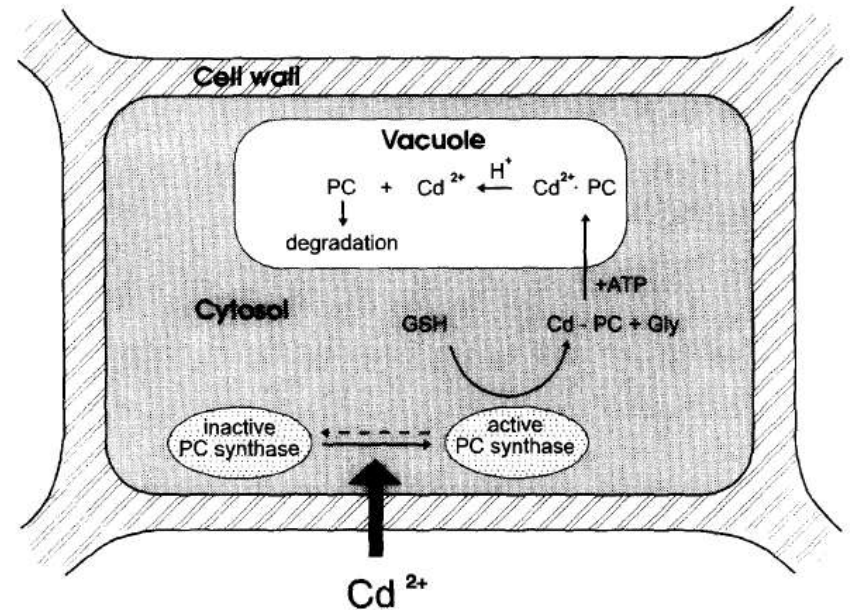


Fémek fitokelatinok felé mutatott affinitása (Zenk, 1996)

Cd-detoxifikáció növényekben fitokelatinnal (Zenk, 1996)



A fitokeltain képződése glutation (GSH) átalakulásával



A Cd-komplex kialakulás és a sejtüregben történő tárolása

Antagonizmus és szinergizmus a növényekben (Kabata-Pendias és Pendias, 1984)

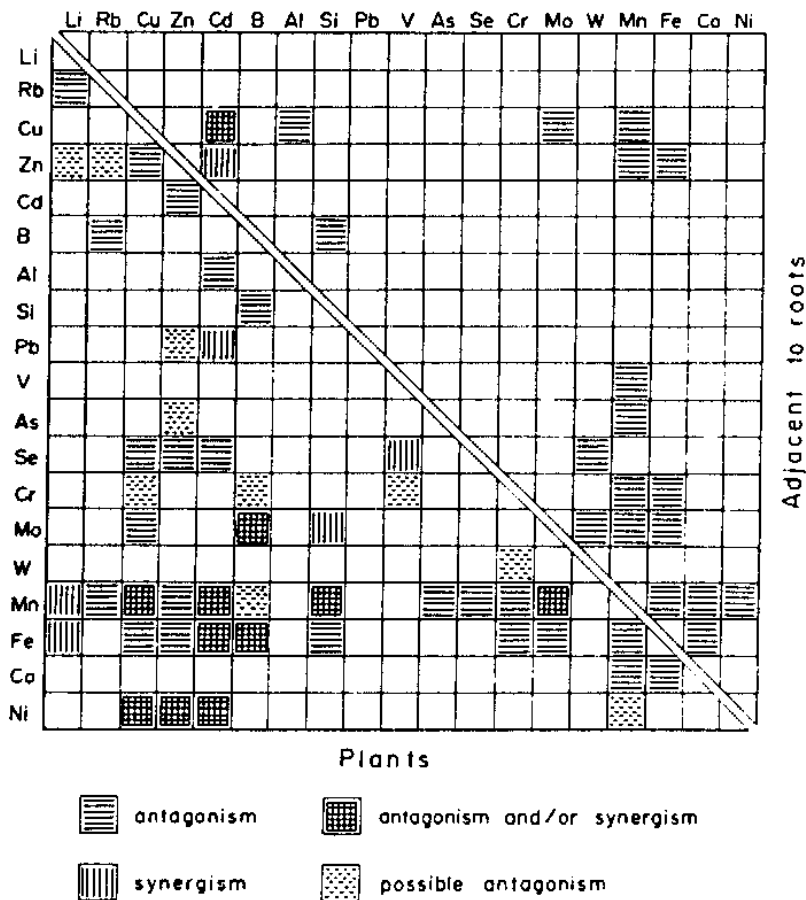


FIGURE 16. Interactions of trace elements within plant organisms and adjacent to plant roots.

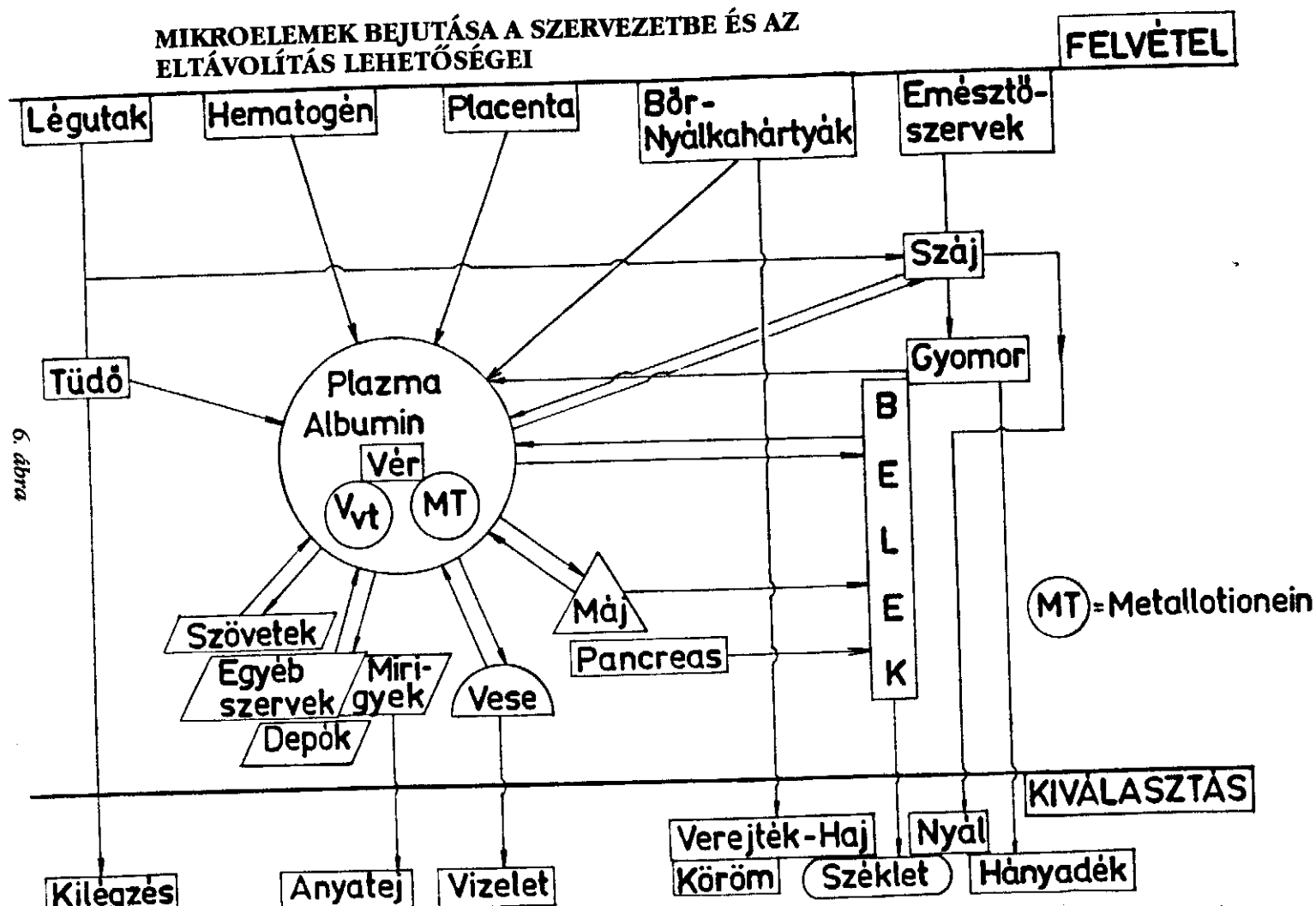
Table 31
INTERACTIONS BETWEEN MAJOR ELEMENTS AND
TRACE ELEMENTS IN PLANTS^{251,381,531,554,663}

Major element	Antagonistic elements	Synergistic elements
Ca	Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, and Zn	Cu, Mn, and Zn
Mg	Al, Be, Ba, Cr, Mn, F, Zn, Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , and Fe ²⁺	Al and Zn
P	Al, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Si, Sr, and Zn	Al, B, Cu, F, Fe, Mo, Mn, and Zn
K	Al, B, Hg, Cd, Cr, F, Mo, Mn, and Rb	—
S	As, Ba, Fe, Mo, Pb, and Se	F ²⁻ and Fe
N	B, F, and Cu	B, Cu, Fe, and Mo
Cl	Br and I	—

²⁵¹ Reported for microorganisms.

³⁸¹ Mutual pollution causes significant injury.

Tápelemek be- és kijutása az emberi szervezetben (Takács, 1991)



Tápelemek felszívódását befolyásoló tényezők az emberben (Takács, 1991)

- Tápláltság, különösen a fehérjeellátottság
- Fehérje és aminosav-anyagcserezavarok
- Gyomor és bélnedvek normális működése
- A belek táplálék eredetű rost-, csersav, Ca-, P- stb. tartalma
- Nyálkahártya állapota
- Bevitt mennyiség
- Krónikus betegségek
- Kiválasztó-szervek működése
- A szervezet aktuális mikroelem-koncentrációja
- Légutakból a szilárd anyag mérete és tömege
- Az anyag kémiai jellemzői

65. táblázat

**Az emberi szervek összetétele és az átlagos test elemkészlete
(Fergusson 1991)**

Szervek	Cd	Hg	Pb	As	Se
mg/kg sz.a.					
Vese	40-120	0.4-8	0.8-6	0.02-1.2	0.8-6
Máj	8-12	0.04-4	0.8-6	0.08-0.8	1-1.6
Izom	-	0.08-2	0.04-2	-	-
Haj	0.5-2	0.5-2	1-20	0.02-2	0.5-1
Csont	0.5-2	-	0.2-10	0.08-1.6	1-9
µg/dl					
Vér	0.05-0.5	0.2-2	1-25	0.1-1	5-25
mg/70 kg	50	13	40-120	18	13

A vese, máj és izom adatait 0.25 faktorral szorozva a friss súlyban mért koncentrációkat kapjuk.

A biológiai felezési idő (in Kádár, 1995)

62. táblázat

Néhány nehézfém biológiai felezési ideje az emberi testben, csontban és a lágyszövetekben (Fergusson, 1991)

Elem	Testben	Lágyszövetekben	Csontokban
Cd	10 - 30 év	10 - 30 év	?
Pb	4 - 6 év	21 nap	10 - 20 év
Hg	30 - 90 nap	45 - 160 nap	-
As	10 - 30 óra		-

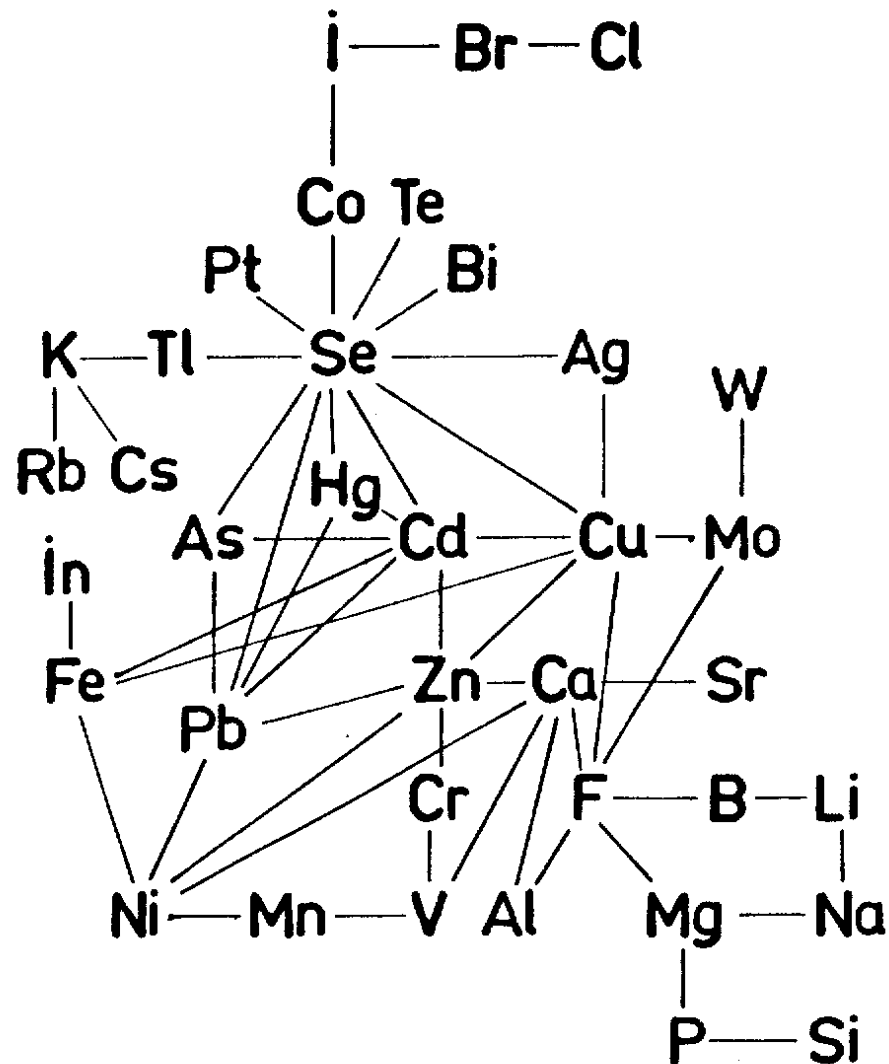
Nehézfémek hatása a különböző szervekre (in Kádár, 1995)

61. táblázat
Nehézfémek káros hatása a különböző szervekre (Fergusson 1991)

Szerv, terület	Elem	Egészségkárosító hatások
Központi idegrendszer	CH ₃ Hg, Hg Pb Ti	Agykárosodás Idegilettani funkció károsodása Agytumor
Periférikus idegrendszer	CH ₃ Hg, Hg Pb As	Abnormális reflexek és mozgás Perifériás idegkárosodás Perifériás idegelfajulás
Veseműködés	Cd Hg As	Vesekárosodás, fehérjevizelés (proteinuria) Veseelfajulás Vizeletkiválasztási zavarok
Máj Vérrendszer	As Pb Cd As	Májsorvadás (Cirrhosis) Vérképződés gátlása Enyhe vérszegénység (anemia) Vérszegénység (anemia)
Száj, orr nyálkahártya	Hg As	Száj- és orrüreg károsodása Fekély (ulcer)
Haj	Ti	Hajhullás (alopecia)
Légzőszervek	Cd As Hg Se	Idült tüdőátgúlat Tüdőátgúlat és rostelfajulás Hörgök károsodása Légzőszervek gyúlladása
Csontváz	Cd Se	Csontlúgyulás (Osteomalacia) Fogsúvasodás
Keringési rendszer Szaporodási rendszer	Cd, As Hg (As)	Szív és érrendszer károsodása Spontán vetélés
Torzultó hatás	CH ₃ Hg Ti	Deformált agy és test Torzszülött magzat
Rákképződés	Cd As	Prosztatarák, tüdőrák Bőr- és tüdőrák
Kromoszóma aberrációk	Cd As	Utódok károsodása Utódok károsodása

Az elemek kölcsönhatása az emberben (in Pais, 1989)

AZ ELEMÉK KÖLCSÖNHATÁSÁNAK SÉMÁJA



Élelmiszerek maximálisan megengedhető fémtartalma (in Kádár, 1995)

20a táblázat

Élelmiszerek maximálisan megengedhető fémtartalma
mg/kg anyagban. 8/1985. (X.21.) EüM rendelet

Élelmiszer fajtája	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn
Tej	0.05	0.01	0.1	0.01	0.4	5
Kondenz tej, tejpör	**	**	**	**	**	**
Sajt	0.3	0.02	0.5	0.05	*	*
Túró	0.3	0.02	0.25	0.02	*	*
Tejszín, tejföl	0.1	0.02	0.5	0.05	*	*
Vaj	0.1	0.02	0.1	0.02	*	*
Friss hús (sertés, juh, marha)	0.5	0.02	0.5	0.1	5	70
Hentesárúk	0.5	0.03	0.5	0.1	5	70
Húskészítmények fémdobozban	1	0.03	2	0.2	10	70
Májkrémek fémdobozban	1	0.03	2	0.2	20	70
Vadhús és készítményei	1	0.05	1	0.1	5	60
Baromfi (izomszövet)	0.5	0.03	1	0.05	2	30
Belsősegek vese nélkül	0.5	0.1	1	0.5	60	100
Vese	1	0.1	1	1	60	100
Szalonna, zsiradékok	0.1	0.01	0.1	0.02	0.5	5
Édesvízi halak, halkészítm.	1	0.3	2	0.3	*	*
Tengeri halak, halkészítm.	5	0.5	2	0.3	*	*
Liszt, gabonaőrlemény	0.1	0.02	0.5	0.1	5	30
Száraz hüvelyesek	0.5	0.02	0.5	0.1	*	*
Friss/fagyasztott gyümölcs	0.5	0.01	0.2	0.03	*	*
Száritott gyümölcs	4	0.05	2	0.5	*	*
Étkezési zselatin, pektin	0.5	0.02	5	0.2	20	60
Friss/fagyasztott zöldség	0.5	0.01	0.3	0.03	*	*
Friss burgonya	0.3	0.03	0.3	0.03	*	*
Száritott zöldség	4	0.05	2	0.3	*	*
Zöldség/gyümölcs (fémdoboz)	0.5	0.01	1	0.1	10	10
Zöldség/gyümölcs (üvegben)	0.5	0.01	0.4	0.05	10	10
Paradicsompüré	0.5	0.05	3	0.1	25	20
Friss gomba, gombaételek	0.5	0.05	1	0.1	10	20
Tojás	0.1	0.02	0.3	0.02	*	*
Tojáspor	0.5	0.08	1.5	0.1	*	*

* Határérték nem szükséges. Kivétel a Cu-tartalmú növényvédőszerrel kezelt friss gyümölcs és zöldség, ahol a megengedett maximum 10 mg/kg

** Tejjé történő visszaalakítás után a tej előírásai érvényesek

20b táblázat

Élelmiszerek maximálisan megengedhető fémtartalma
mg/kg anyagban. 8/1985. (X.21.) EüM rendelet

Élelmiszer fajtája	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn
Cukor (kristály, kocka, por)	0.1	0.01	0.5	0.02	2	3
Cukorka	0.1	0.02	1	0.05	5	5
Kakaópor	0.5	0.02	2	0.5	*	*
Csokoládé/készítmények	0.5	0.01	1	0.5	*	*
Növényi zsír/étolaj/margarin	0.1	0.02	0.1	0.02	0.4	5
Étkezési só	1	0.01	2	0.2	5	20
Fűszerek	1	0.05	5	0.2	*	*
Csecsemőtápszer tejpörök	0.05	0.01	0.2	0.02	*	*
Bébiételek (zöldség, gyümölcs)	0.1	0.01	0.2	0.02	*	*
Szódavíz, ásványvíz, ivóvíz	0.05	0.001	0.05	0.005	1	1
Údítók, ivólevek	0.1	0.01	0.3	0.05	5	5
Bor, sör, szeszesitalok	0.2	0.01	0.3	0.05	10	10

* Határérték nem szükséges. Kivétel a Cu-tartalmú növényvédőszerrel kezelt friss gyümölcs, zöldség (megengedett: 10 mg/kg).

A metallothionein szerepe (in Selinus et al., 2005)

TABLE VII. Characteristics of Metallothionein

1. Molecular weight 6000–7000, 61 amino acids (aa)
 2. 20 cysteine (30%), *N*-acetylmethionine, C-alanine, no aromatics, no histidine
 3. Metal content (cadmium, zinc, copper, mercury) 5–10% wet weight
 4. Absorption 250 nm (cadmium), 225 nm (zinc), 275 nm (copper), 300 nm (mercury)
 5. Induced synthesis by cadmium, zinc, copper, and mercury
 6. No disulfide bonds
 7. Heat stability
 8. Cytoplasmic and nuclear localization
 9. Unique amino acid sequence
-

TABLE VIII. Functions of Metallothionein

1. Metabolism of essential metals
 2. Detoxification of metals
 3. Protection from metal toxicity
 4. Storage of metals
 5. Protection from oxidative stress
 6. Cellular proliferation and differentiation
-

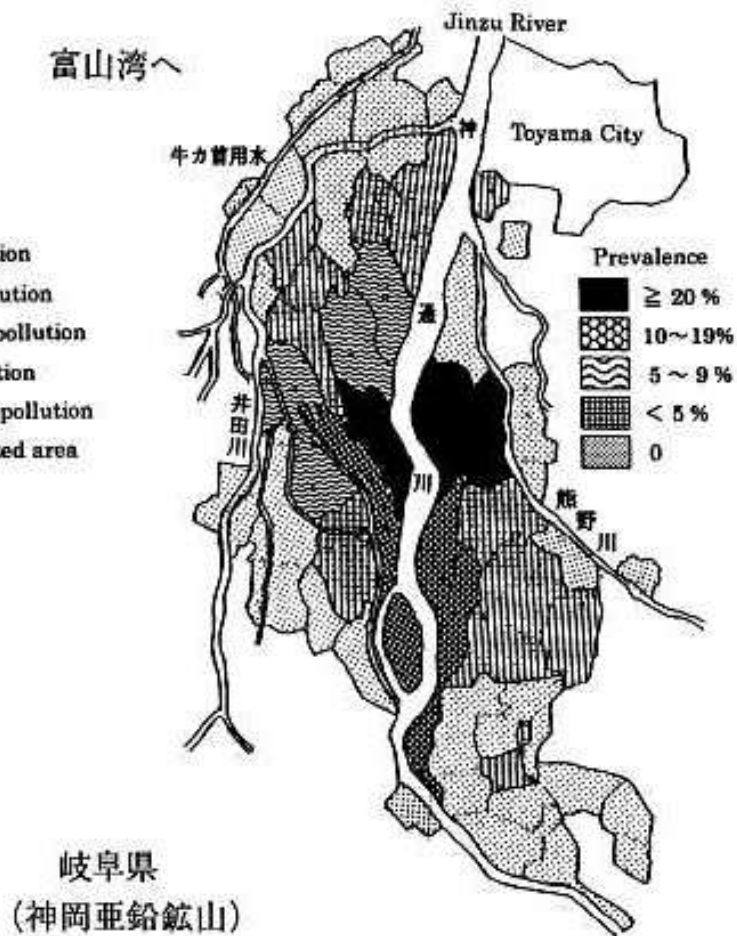
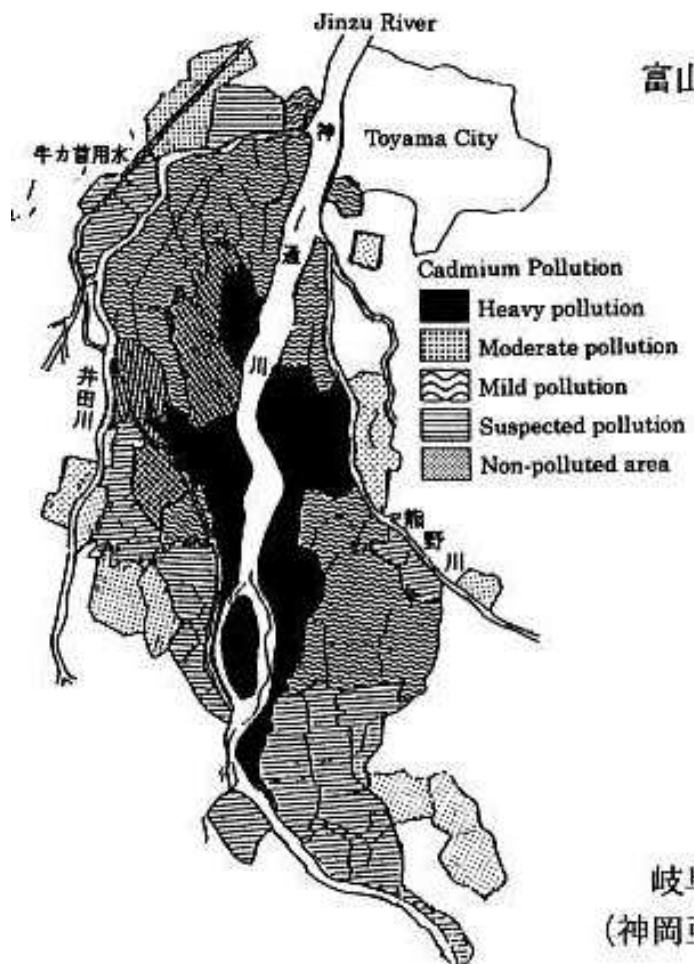
Káros mikroelemek hatástalanítása kelátképzőkkel

- 2,3-dimerkaptopropanol (BAL): As, Hg, Sb, Bi, Au
- Na 2-3 dimerkaptopropán szulfát (DMPS): As, Pb, Hg
- 2-3 dimerkaptoszukcin sav (DMSA): As, Pb, Hg, Cu
- Ca-etiléndiamintetraecetsav (EDTA): Pb, Zn
- Trietilén-tetramin (TRIEN): Cu
- D-penicillamin (PEN): Cu, Fe, Pb, Hg, Zn
- Desferrioxiamin (DFOA): Fe, Al
- Dietiléntriaminpenta ecetsav (DTPA): Pt
- Dietilditiokarbonát (DEDCT): Ni

Mikroelemekkel kapcsolatos ismeretek arra utalnak, hogy

- Hatásuk sokirányú
- Hatásmechanizmusuk csak részben tisztázott
- Sokuknak nem ismert a kívánatos és/vagy ártalmas koncentrációja
- A kölcsönhatások (szinergizmus-antagonizmus) nehezítik egy-egy elem valódi támadáspontjának felismerését
- A dinamikus egyensúlyi állapotot fenntartó, szabályozó mechanizmusok sokrétűek és további vizsgálatot igényelnek
- A valódi és/vagy relatív hiányukat-többletüket jellemző specifikus tüneteket más eredetűnek tulajdonítják

Cd-mérgezés: az itai-itai kór



Itai-itai kór

As az ivóvízben: krónikus arzénmérgezés

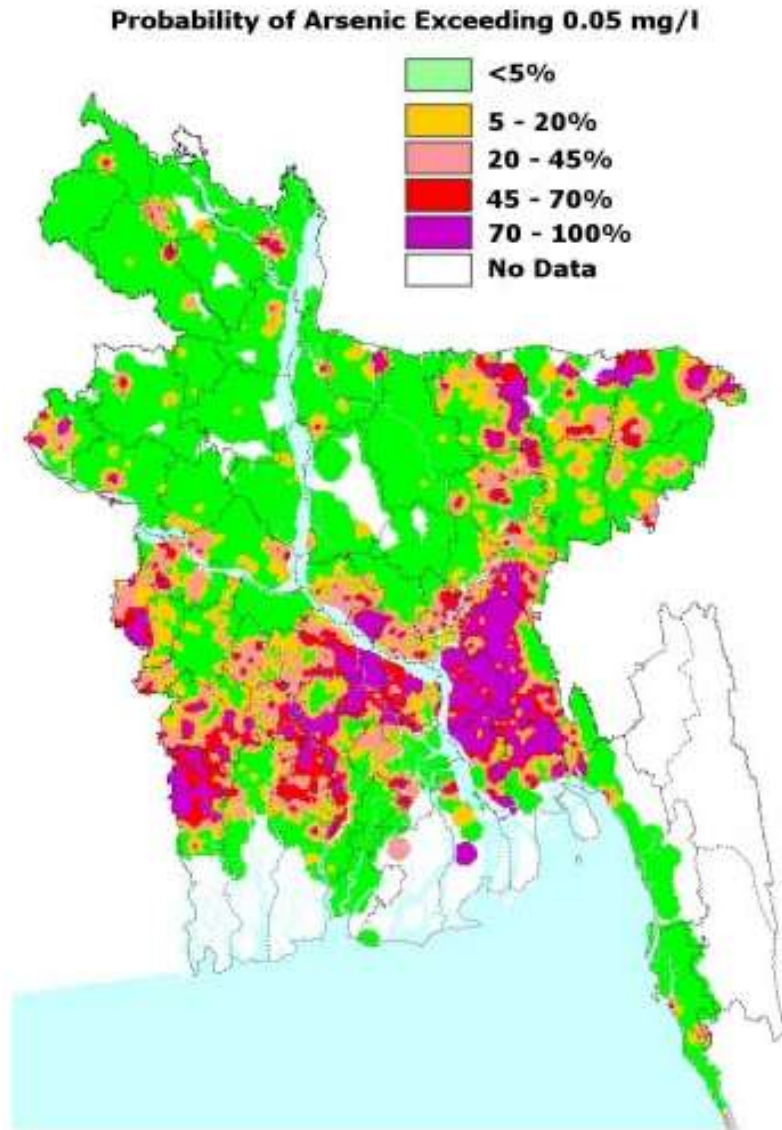


Figure 1. Indication of arsenic presence in drinking water in Bangladesh

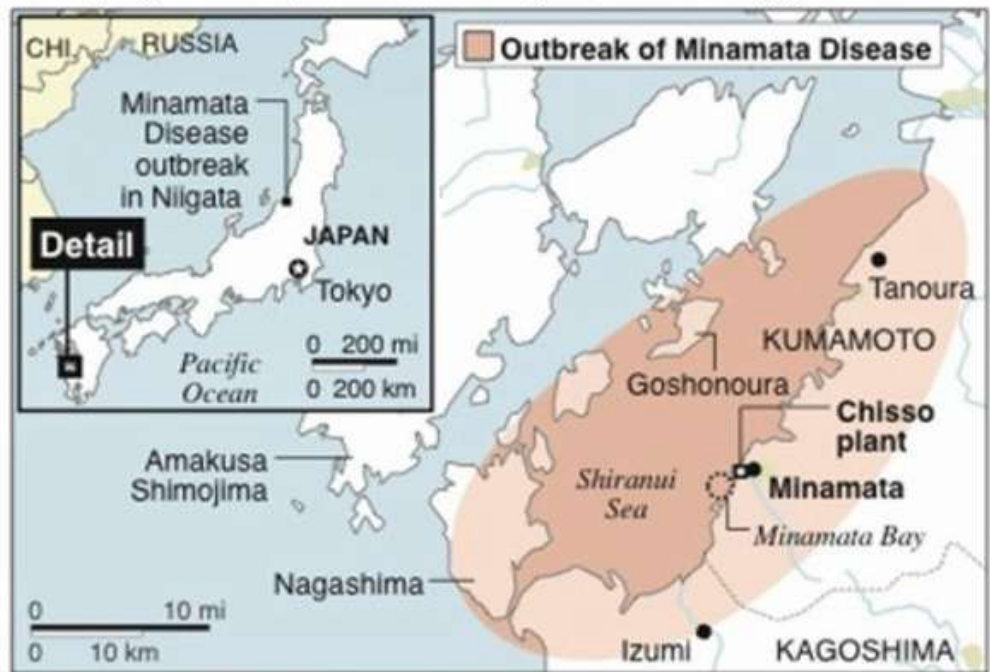


Krónikus arzénmérgezés

Hg-mérgezés: a minamata kór

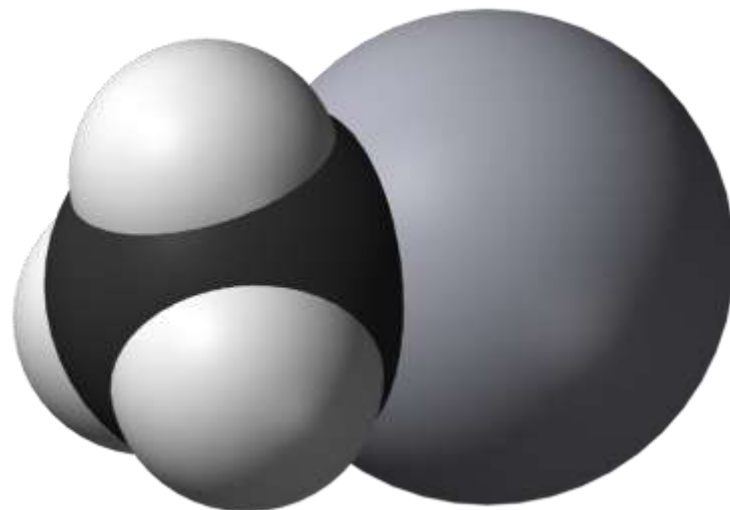
Mercury poisoning in Minamata

Minamata Disease was identified 50 years ago in Japan, but thousands of victims are still fighting for compensation from the company that dumped lethal mercury into their fishing grounds.



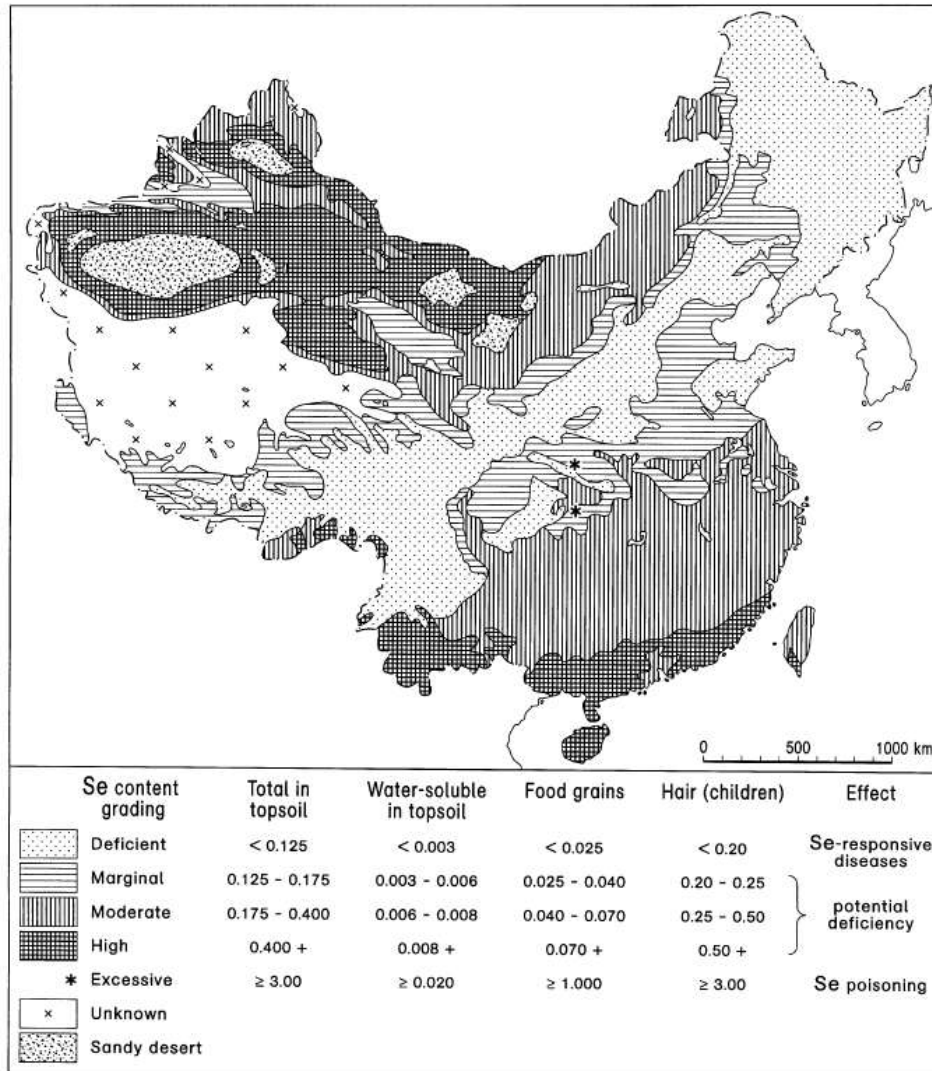
SOURCES: ESRI; Japanese Ministry of Environment

AP



Metil-higany

Se-hiány: a kashin-beck és a keshan kór



Kashin-beck kór

Fig. 3. The selenium ecological landscape of China (adapted from Tan, 1989). Keshan disease and Kashin-Beck disease are mainly associated with the Se-deficient landscape that is found from the north-east to the south-west of the country. Selenium toxicity (selenosis) resulting in hair and nail loss and nervous system disorders has also been recorded in areas of elevated soil Se content. Concentrations are in mg kg^{-1} .

DON'T MOVE, or I'll fill you full of LEAD!!!

HAAA!! I happen to know that the lead in bullets is in the METALLIC form! This chemical form of lead has an intrinsically low bioavailability and toxicity!!

YES, but EARP et al (1886) have recently reported that the gunpowder-assisted acceleration of this form of lead to 1000 ft/sec substantially enhances its ability to penetrate biological membranes, effectively making it a whole lot MORE toxic!!!

I don't believe I've read that paper...

ENVIRONMENTAL SCIENTISTS IN THE WILD WEST

Potenciálisan toxikus elemek környezetgeokémiája

Kármentesítés, remediáció, kiválasztási
szempontok, mentesítési módszerek csoportosítása,
nehézfém-szennyezések esetén alkalmazható
eljárások

Kármentesítés: olyan környezetvédelmi céllal végzett műszaki, gazdasági, igazgatási tevékenység és intézkedéssorozat, amely a károsodott közeg illetve a szennyezettség megismerése, megszüntetése, utóellenőrzése érdekében végzünk.

Talajremediáció: a szennyezett terület helyrehozatala (latin remedium = orvoslás, gyógyszer kifejezés alapján). Vegyi anyagokkal szennyezett környezeti elemek és fázisok környezeti kockázatának elfogadható mértékűre csökkentése (Környezet és Természetvédelmi Lexikon, 2002).

Alternatív kifejezések: szennyezettség-csökkentés, rehabilitáció, ártalmatlanítás, talajkezelés. A magyar szakmai gyakorlatban a kármentesítés vagy a talajtisztítás szavak is elterjedten használatosak.

Beavatkozási szint: a talajszennyezők azon küszöbértéke (határértéke), amely már elviselhetetlen kockázatot jelent az ökoszisztémára és az emberi egészségre.

A környezetre potenciálisan veszélyes területek csoportosítása (Szabó, 2002)

1. Régebbi lerakók:

- depóniák, vadlerakók,
- meddőhányók,
- ülepítő medencék,
- völgy-, gödör-, bányagödör feltöltések,
- nyelető kutak.

2. Potenciálisan környezetszennyező tevékenységek területei:

- ipari és üzemi területek,
- vegyipari gyárak,
- kokszolók, kátrányfeldolgozók,
- gázművek,
- agrokémiai centrumok,
- töltőállomások, üzemanyag-tárolók,
- vasúti átrakóhelyek,
- műtrágya tárolók, átrakóhelyek,
- mezőgazdasági repülőterek,
- felületkezelő-üzemek,
- lakk- és festékgyárak, festőüzemek,
- vágóhidak.

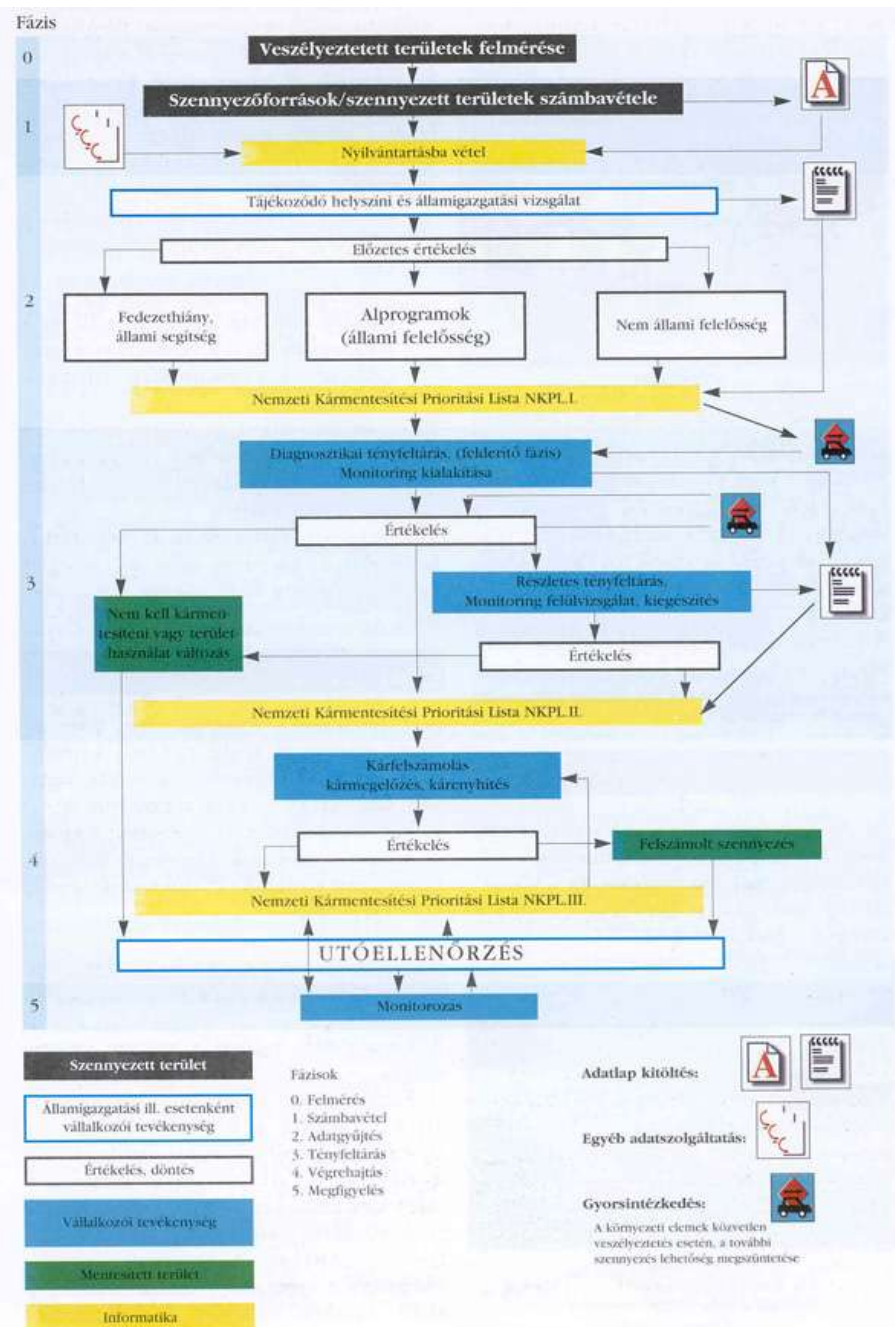
3. Nagyterjedésű talajszennyezések területei:

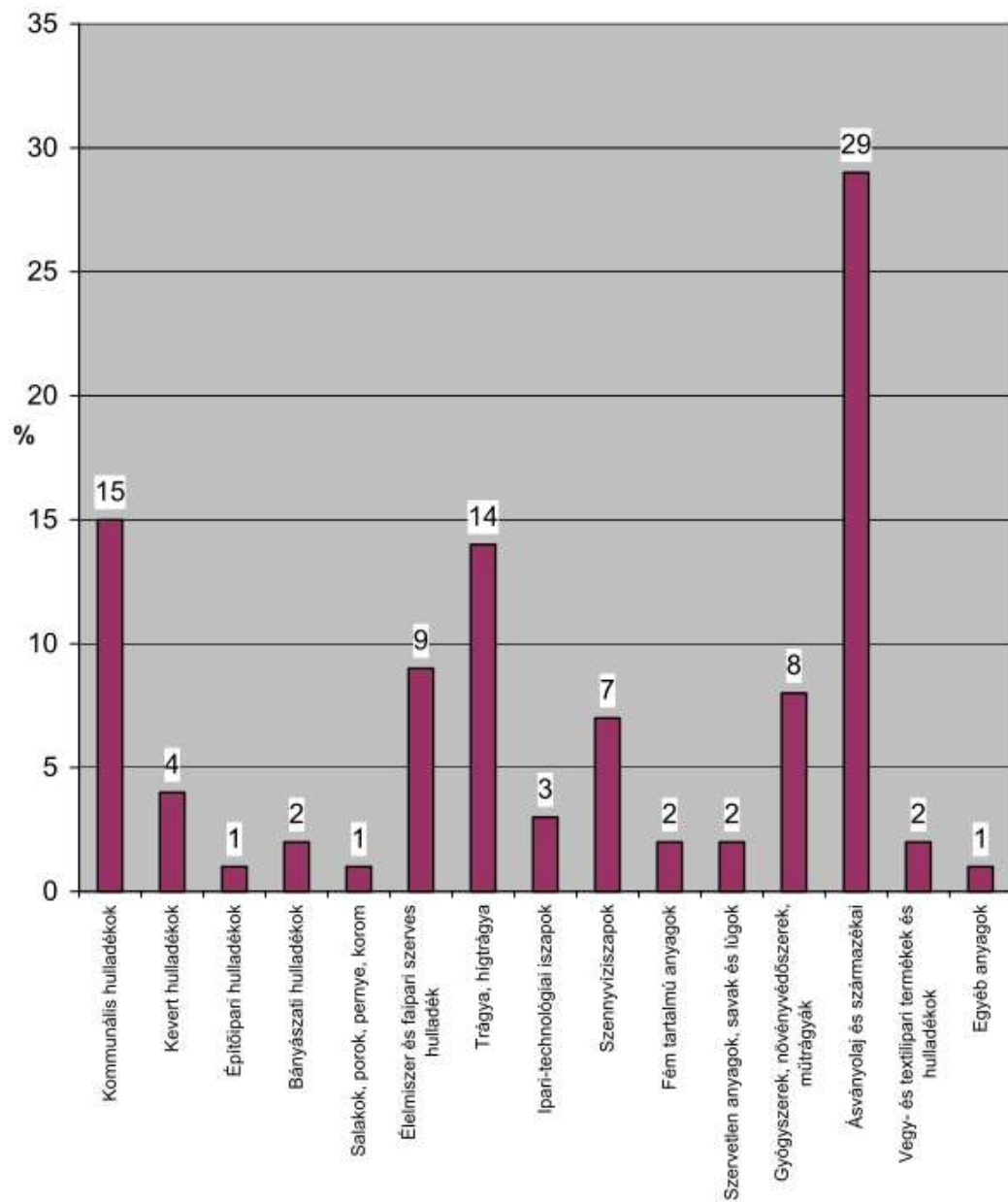
- légi úton, immiszió révén terhelt felületek (nehézfémek, radioaktív anyagok),
- talajszennyezés elárasztás révén,
- nem megfelelő területhasználat (pl. mezőgazdasági művelés),
- szennyvíz, szennyviziszap és trágyázás okozta szennyezés (pl. hígtrágya-elhelyezés, öntözés, stb.),
- felszínalatti tartályok, vezetékek sérülése (pl. olajvezeték),
- szállítási balesetek,
- nagy területen végzett tűzoltás,
- vasútvonalak.

4. Háborús maradványok, katonai területek:

- lerombolt üzemek területe,
- hadianyag-, lőszer- és hajtóanyag-telepek,
- löterek,
- eltemetett lőszer és harci anyagok.

Országos Környezeti Kármentesítési Program





1. ábra
Szennyezett területek megoszlása anyagcsoportok szerint

Budapest

Állami forrásokból indított kármentesítési beruházások térképi bemutatása (1996-2004.)



Jelmagyarázat:

- ★ OM - Alprogram
- HM - Alprogram
- ⊗ PMÁPV Rt. - Alprogramok
- GKM / MÁV Rt. - Alprogram
- ▲ GKM - Szilárdsvány-bányászat Alprogram
- + KvVM - prioritási listás kármentesítési projektek



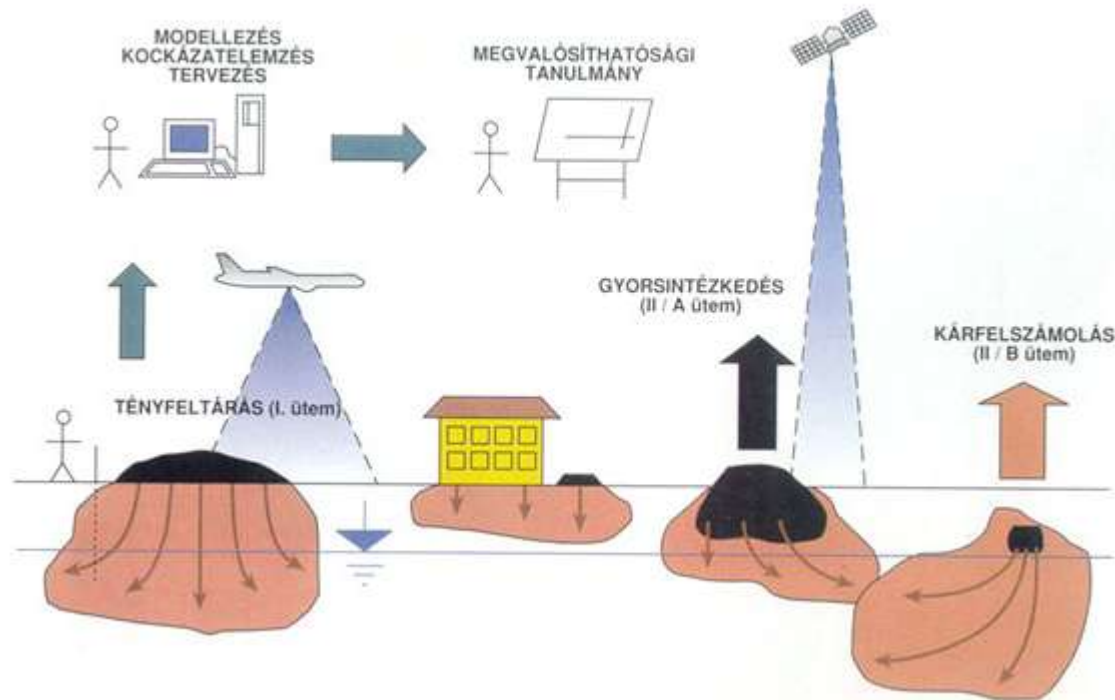
Készítette: KvVM - KIF,
az OTAB-1 adatbázis alapján
© graphIT Kft. 2004.



Az Országos Környezeti Kármentesítési Program keretében 2007-ig mentesített területek

Volt szovjet ingatlanok	115 hely felmérve, a legszenyezetteb bek elkezdése	5,9 Mrd Ft
Privatizált gyárak	59 db	17,1 MrdFt
MÁV	150 helyen megkezdve, 81 lezárva	13,05 MrdFt
Bányák	13 lezárva, több még folyamatban	54,32 MrdFt
Honvédségi területek	99 db	7,65 MrdFt
Egyéb	70 db	17,2 MrdFt

KÁRMENTESÍTÉSI PROJEKTEK ÜTEMEI



A környezeti telmérés megfelelő adattorráson alapuló *tényfeltárással* (I.) kezdődik.

A tényfeltárás két fázisra tagolódhat:

I/A Tényfeltárás (diagnosztikai, felderítő)

I/B Részletes tényfeltárás

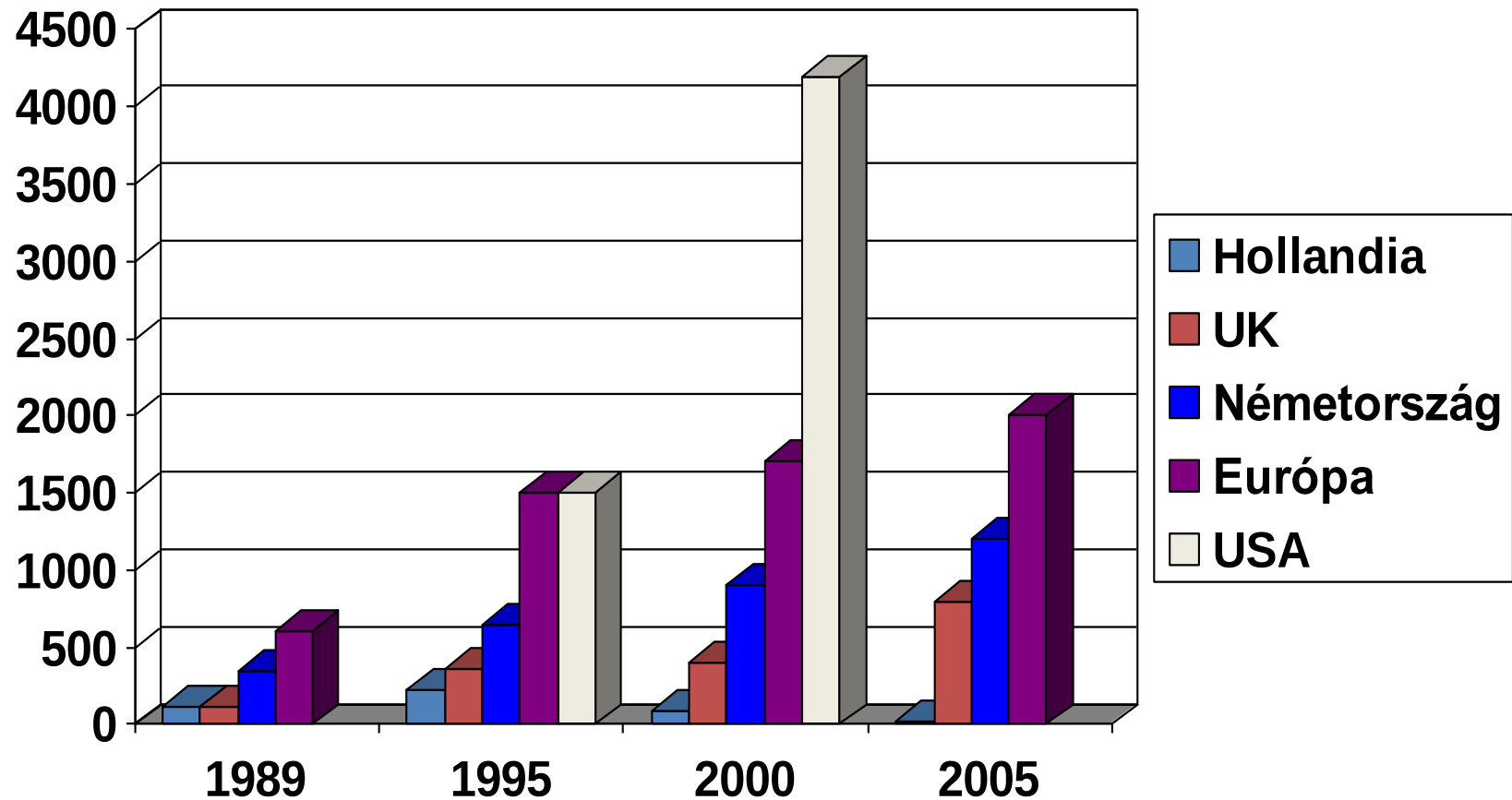
A felmérési adatok alapján választhatjuk meg a megfelelő módszert és intézkedhetünk a károk felszámolásáról a kockázatok csökkentéséről. A *kármentesítés megvalósítása* (II.) szintén két fázisra tagolódhat:

II/ A Gyorsintézkedés

II/B Kárfelszámolás

A kármentesítés utolsó szakasza az *utóellenőrzés* (III.).

Talajremediációs projektek költségei (M GBP)



Szennyező-anyag kémiai tulajdonsága	Talaj szilárd fázis szennyezett	Talajvíz szennyezett	Talaj levegő szennyezett
Illékony	Gázadszorpció szilárd fázison Kémiai immobilizáció	Biológiai immobilizáció Kémiai immobilizáció	Izoláció Kémiai immobilizáció
Vízdoldható	Biológiai immobilizáció Fitostabilizáció Szorpció növelése Kémiai oxidáció/redukció Fizikai-kémiai stabilizáció	Biológiai immobilizáció Rhizofiltráció Szorpció növelése Kicsapás, oldhatóság csökkentése Kémiai ox./redukció	Izoláció Fizikai-kémiai immobilizáció (kicsapás, szorpció növelése)
Szorbeálódó	Biológiai immobilizáció Fitostabilizáció Szorpció növelése Kémiai oxidáció/redukció Fizikai-kémiai stabilizáció, Vitrifikáció, kerámiába ágyazás	Biológiai immobilizáció Rhizofiltráció Szorpció növelése Kicsapás, oldhatóság csökkentés Kémiai oxidáció/redukció	

Szennyező-anyag kémiai tulajdonsága	Talaj szilárd fázis szennyezett	Talajvíz szennyezett	Talaj levegő szennyezett
Illékony	Biodegradáción alapuló Talajgőz kiszívása és felszíni kezelése Termikus deszorpció	Biodegradáción alapuló remediáció Sztrippelés	Biodegradáción alapuló remediáció Talajgáz kiszívása és felszíni kezelése
Vízoldható	Biodegradáción alapuló remediáció Fitoremediáció Talajmosás Elektrokinetikai eljárások	Biodegradáción alapuló remediáció Fitoremediáció Talajvíz kiszívás & felszíni kezelés Aktív résfalak	Biodegradáción alapuló remediáció Talajgőz kiszívása és felszíni kezelése
Szorbeálódó	Biodegradáción alapuló remediáció Biológiai kioldás Fitoremediáció Extrakció Szemcseméret szerinti frakcionálás Termikus deszorpció Talajégetés/Pirolízis Vitrifikáció Elektrokinetikai eljárás	Biodegradáción alapuló remediáció Talajvíz kiszívás és felszíni kezelés	Biodegradáción alapuló remediáció Talajgáz kiszívása és felszíni kezelése

In situ vagy *ex situ*

1. Nagyság, kiterjedés: nagy kiterjedés az *in situ* felé tolja a döntés mérlegének nyelvét
2. Terjedés, toxicitás, veszélyesség: ennek növekedése az *ex situ* felé tolja a döntésünket
3. Szennyezett elemek és fázisok: víz, levegő: *ex situ*, talaj: *in situ*
4. Terület jövőbeni használata: pl. lesz-e építkezés, megbolygatják-e a terület felszínét. Ha igen, *ex situ*. Természetvédelmi terület és nem várható területhasználat változás: *in situ*. A kettő között folyamatos átmenet szerinti döntés.
5. A beavatkozás sürgőssége: sürgős: *ex situ* felé, nem sürgős: *in situ* felé tolja.
6. Kapcsolható és kapcsolandó technológiák: pl. megelőzésre: résfal vagy aktív résfal; kezelés + megelőzés: szivattyúzás és *ex situ* vízkezelés

A remediálási módszerek csoportosítási szempontjai

I. A kezelés helye szerint

- In situ
- Ex situ – on site/off site

II. Érintett környezeti elemek szerint

- Levegő
- Felszíni víz
- Felszín alatti víz
- Talajlevegő
- Talaj
- Üledék

III. Tisztítási elv szerint

- Fizikai
- Kémiai
- Biológiai

IV. Funkció szerint

- Lebontó
- Kinyerő/mobilizáló
- Immobilizáló

Nehézfém-szennyezés esetén alkalmazható kármentesítési eljárások 1

Szennyezett talaj, üledék – in situ

A. In situ biológiai

- bioventilláció –
- intenzifikált bioremediáció +
- talajműveléses kezelés –
- természetes csökkenés +
- fitoremediáció (+)
- gombás lebontás –

B. In situ fizikai

- elektrokinetikus szétválasztás +++
- reperztéses fellazítás (+)
- talajmosatás +++
- átlevegőztetés –
- hőmérsékletnöveléssel előidézett talajlevegő-kitermelés

C. In situ kémiai

- kémiai oxidáció +
- talajszilárdítás +++

- Nem várható eredmény
- (+) Korlátozott eredmény várható
- + Csak bizonyos fémekre várható eredmény
- +++ célcsoport

Nehézfém-szennyezés esetén alkalmazható kármentesítési eljárások 2

Szennyezett talaj, üledék – ex situ

A. Ex situ biológiai

- bioágyas remediáció +
- komposztálás +
- agrotechnikai talajkezelés +
- iszapfázisú biológiai kezelés +

B. Ex situ fizikai

- szétválasztás +++
- talajmosás +++
- átlevegőztetés –
- detoxifikálás napfénnel –
- felső lezárás (+)
- lezárás vízelvezetéssel (+)
- talajcsere (+)

B. Ex situ fizikai (folyt.)

- forrógázos tisztítás –
- égetés –
- pirolízis –
- termikus deszorpció +

C. Ex situ kémiai

- extrakció +++
- redukció/oxidáció +++
- dehalogenizáció –
- talajszilárdítás +++

- Nem várható eredmény
- (+) Korlátozott eredmény várható
- + Csak bizonyos fémekre várható eredmény

Nehézfém-szennyezés esetén alkalmazható kármentesítési eljárások 3

Szennyezett víz – in situ

A. In situ biológiai

- metabolikus lebontás –
- intenzifikált bioremediáció -
- természetes szennyvíz-csökkenés -
- fitoremediáció +++

B. In situ fizikai

- levegőztetés -
- légbekeverés -
- vákuumos úszó fázis és talajgáz eltávolítás –
- irányított ferde fúrások (+)
- kétfázisú kitermelés –
- kúton belüli sztrippelés –
- forróvizes átmosás –
- hidraulikus repesztés (+)

C. In situ kémiai

- passzív/aktív falak +++

- Nem várható eredmény
- (+) Korlátozott eredmény várható
- + Csak bizonyos fémekre várható eredmény
- +++ célcsoport

Nehézfém-szennyezés esetén alkalmazható kármentesítési eljárások 4

Szennyezett víz – ex situ

A. Ex situ biológiai

- bioreaktorok –
- mesterséges elmocsarasítás +++

B. Ex situ fizikai

- sztrippelés -
- aktívszenes szűrés -
- UV oxidáció –
- fázisválasztás +
- esőztető öntözés –
- talajvíz-kitermelés (+)
- mélyszerinti beszívás (+)
- rézfalazás (+)

C. Ex situ kémiai

- adszorpció +++
- ioncsere +++
- kicsapódás, lerakódás +++

- Nem várható eredmény
- (+) Korlátozott eredmény várható
- + Csak bizonyos fémekre várható eredmény
- +++ célcsoport

I. Nehézfém-szennyezések esetén hatékonyan alkalmazható remediációs eljárások

Fitoremediáció

fitoextrakció, fitostabilizáció, fitodegradáció, fitovolatizáció és rizofiltráció

– Előnyei: környezetbarát technológia, lényegesen olcsóbb, mint a hagyományos fizikai vagy fizikai-kémiai talajtisztítási eljárások. A fitoremediáció során kevesebb másodlagos szennyeződés (pl. szennyezett víz) keletkezik, a talaj szerkezete nem károsodik, biológiai aktivitása nem szűnik meg. Az eljárás nagy felületen alkalmazható. A betakarított szennyeződést tartalmazó biomasszából elégetés után a koncentrált nehézfémek visszanyerhetők

– Hátrányai: időigényes folyamat, a növények nem vesznek fel vagy nem bontanak le minden szennyezőanyag-féleséget, a fitoremediáció során a növényeket tápanyagokkal, vízzel kell ellátni. Az eljárás elsősorban a mérsékelten szennyezett talajok, ipari szennyvizek, felszíni vizek tisztítására alkalmas. Évszakosan változó hatékonyság.

Fitoremediáció – fitoextrakció (Nascimento és Xing, 2006)

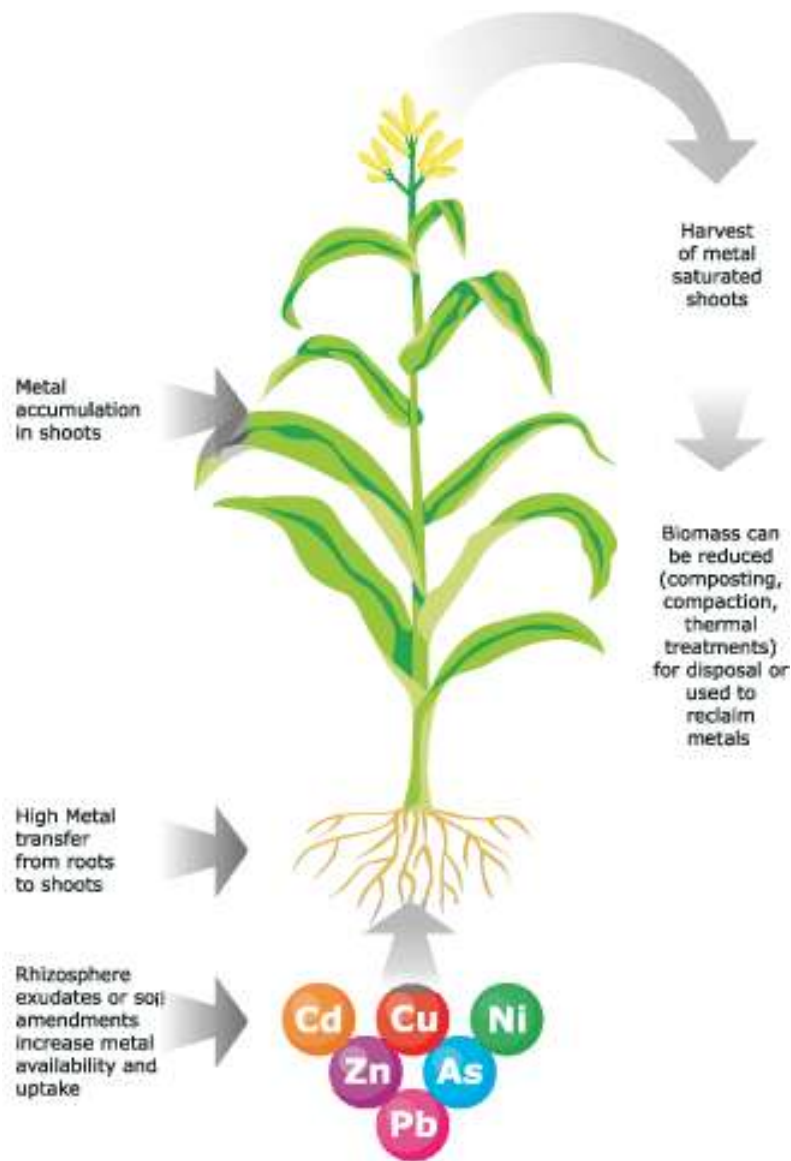


Figure 1 - Schematic representation of the processes involved in phytoextraction of metals from soils.

Fitoremediáció – fitoextrakció (Salt et al., 1998; Nascimento és Xing, 2006)

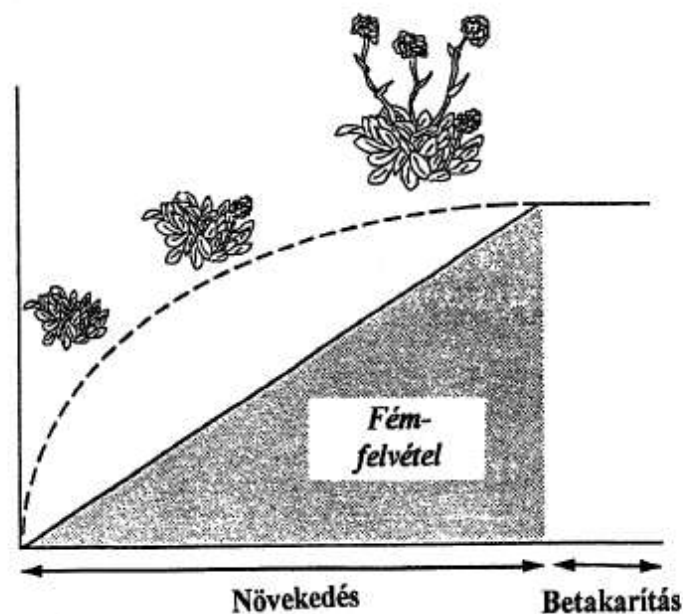
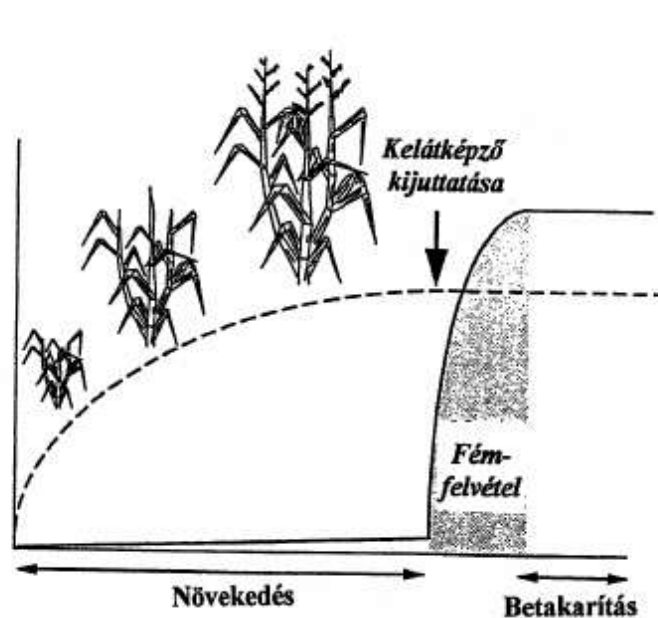
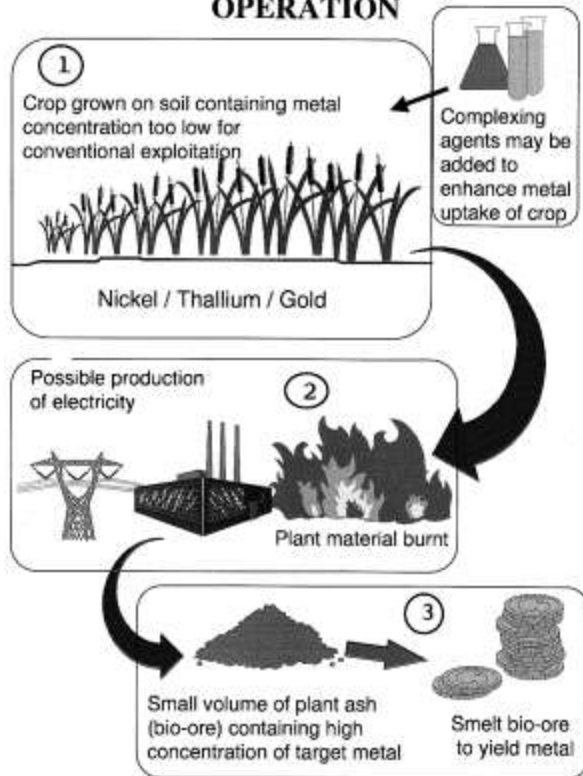


Table 1 - Main characteristics of the two strategies of phytoextraction of metals from soils.

Chemically assisted phytoextraction	Natural phytoextraction
Plants are normally metal excluders	Plants naturally hyperaccumulate metals
Fast growing, high biomass plants	Slow growing, low biomass production
Synthetic chelators and organic acids are used to enhance metal uptake	Natural ability to extract high amount of metals from soils
Chemical amendments increase the metal transfer from roots to shoots	Efficient translocation of metals from roots to shoots
Low tolerance to metals; the increase in absorption leads to plant death	High tolerance; survival with high concentrations of metals in tissues
Risk of leaching of metal chelates to groundwater	No environmental drawback regarding leaching of metals

Fitoremediáció – „biobányászat” növényekkel (Anderson et al., 1999)

THE PHYTOMINING OPERATION



Metal	\$ US/t	Biomass yield (t/ha)					
		1	10	15	20	30	
Platinum ^a	12,500,000	40	4.0	2.7	2.0	1.3	
Gold ^a	10,714,000	47	4.7	3.2	2.3	1.5	
Palladium ^a	3,787,000	130	13	8.8	6.6	4.3	
Thallium	300,000	1,670	167	111	83	56	
Silver ^a	152,113	3,280	328	218	164	109	
Cobalt	48,000	10,400	1,040	694	521	347	
Uranium	22,000	22,700	2,270	1,520	1,140	758	
Tin ^a	5,580	88,700	8,870	5,910	4,400	3,000	
Nickel	4,000	123,000	12,300	8,220	6,160	4,190	
Cadmium	3,750	133,000	13,300	8,890	6,690	4,440	
Copper	1,964	255,000	25,500	17,000	12,700	8,500	
Manganese	1,700	294,000	29,400	19,600	14,700	9,800	
Zinc	1,192	417,000	41,700	27,800	20,900	13,900	
Lead ^a	577	869,000	86,900	57,900	43,500	30,000	

^a Induced hyperaccumulation probably required.

- A „bioérc” hagyományos olvasztással kinyerhető
- Az olvasztása kevesebb energiát igényel
- Kénmentes
- Fém tartalma nagyobb a szulfidos ércénél
- Kisebb tárolókapacitást igényel

Fitoremediáció – fitostabilizáció (Mendez és Maier, 2008)

Table 1. Plant families of potential phytostabilization candidates.

Plant*	Metal contaminants	Location	Comment and reference
Anacardiaceae			
<i>Pistacia terebinthus</i> Bieberstein	Cu	Cyprus	Field study using chicken fertilizer and 1:1 soil and mine waste (Johansson et al. 2005)
<i>Schinus molle</i> L.	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Mexico	Plant survey (Gonzalez and Gonzalez-Chavez 2006)
Asteraceae			
<i>Baccharis neglecta</i> Britt.	As	Mexico	Plant survey (Flores-Tavizon et al. 2003)
<i>Bidens humilis</i> H.B.K.	Ag, As, Cd, Cu, Pb, Zn	Ecuador	Plant survey (Bach et al. 2002)
<i>Isocoma veneta</i> (Kunth) Greene	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Mexico	Plant survey (Gonzalez and Gonzalez-Chavez 2006)
<i>Viguiera linearis</i> (Cav.) Sch.			
Chenopodiaceae			
<i>Teloxis graveolens</i> (Willd.) W.A. Weber	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Mexico	Plant survey (Gonzalez and Gonzalez-Chavez 2006)
<i>Atriplex lentiformis</i> (Torr.) S. Wats.	As, Cu, Mn, Pb, Zn	U.S.	Greenhouse study using compost (Mendez et al. 2007)
<i>Atriplex canescens</i> (Pursh) Nutt.	As, Hg, Mn, Pb	U.S.	Field study (Rosario et al. 2007)
Euphorbiaceae			
<i>Euphorbia</i> sp.	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Mexico	Plant survey (Gonzalez and Gonzalez-Chavez 2006)
Fabaceae			
<i>Dalea bicolor</i> Humb. & Bonpl. ex Willd.	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Mexico	Plant survey (Gonzalez and Gonzalez-Chavez 2006)
Plumbaginaceae			
<i>Lygeum spartum</i> L.	Cu, Pb, Zn	Spain	Plant survey (Conesa et al. 2006)
Poaceae			
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	Cu, Pb, Zn	Spain	Plant survey (Conesa et al. 2006)

*Plants listed are native species documented in the respective paper with plant metal accumulation in above-ground biomass that does not exceed domestic animal toxicity limits (NRC 2005).

Anacardiaceae - Kesufafélék családja

Pistacia terebinthus - terentinpisztácia

Schinus molle – perui borsfa

Asteraceae - Fészkesek családja

Baccharis neglecta - borfafaj

Bidens humilis - farkasfogyaj

Isocoma veneta

Viguiera linearis

Chenopodiaceae -

Teloxis graveolens

Atriplex lentiformis - labodafaj

Euphorbiaceae - Kutyatejfélék családja

Euphorbia sp. - kutyatej

Fabaceae - Pillangósvirágúak családja

Dalea bicolor

Plumbaginaceae - Istácfélék családja

Lygeum spartum - Esparto fű

Poaceae - Pázsitfűfélék családja

Piptatherum miliaceum - sokvirágú bajszos kásafű

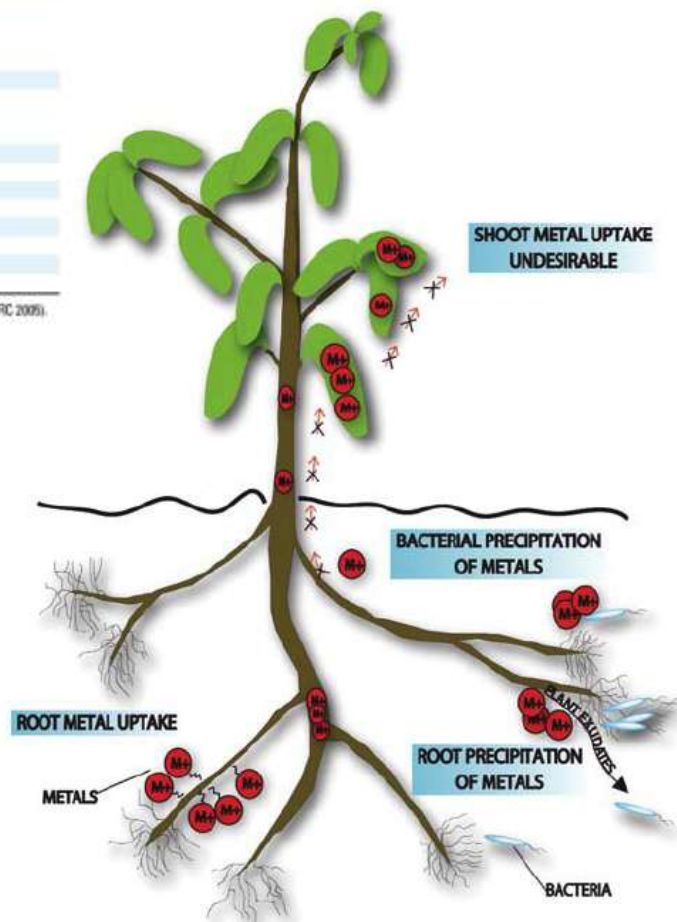


Figure 1. Schematic showing phytostabilization mechanisms including precipitation of metals by bacterial and root surfaces, precipitation of metals by bacterial and root exudates, bacterial uptake and sequestration of metals, and root uptake of metals. In phytostabilization, accumulation of metals in plant shoot tissues is undesirable.

Fitoremediáció – fitostabilizáció során használatos adalékanyagok (in Bradl 2005)

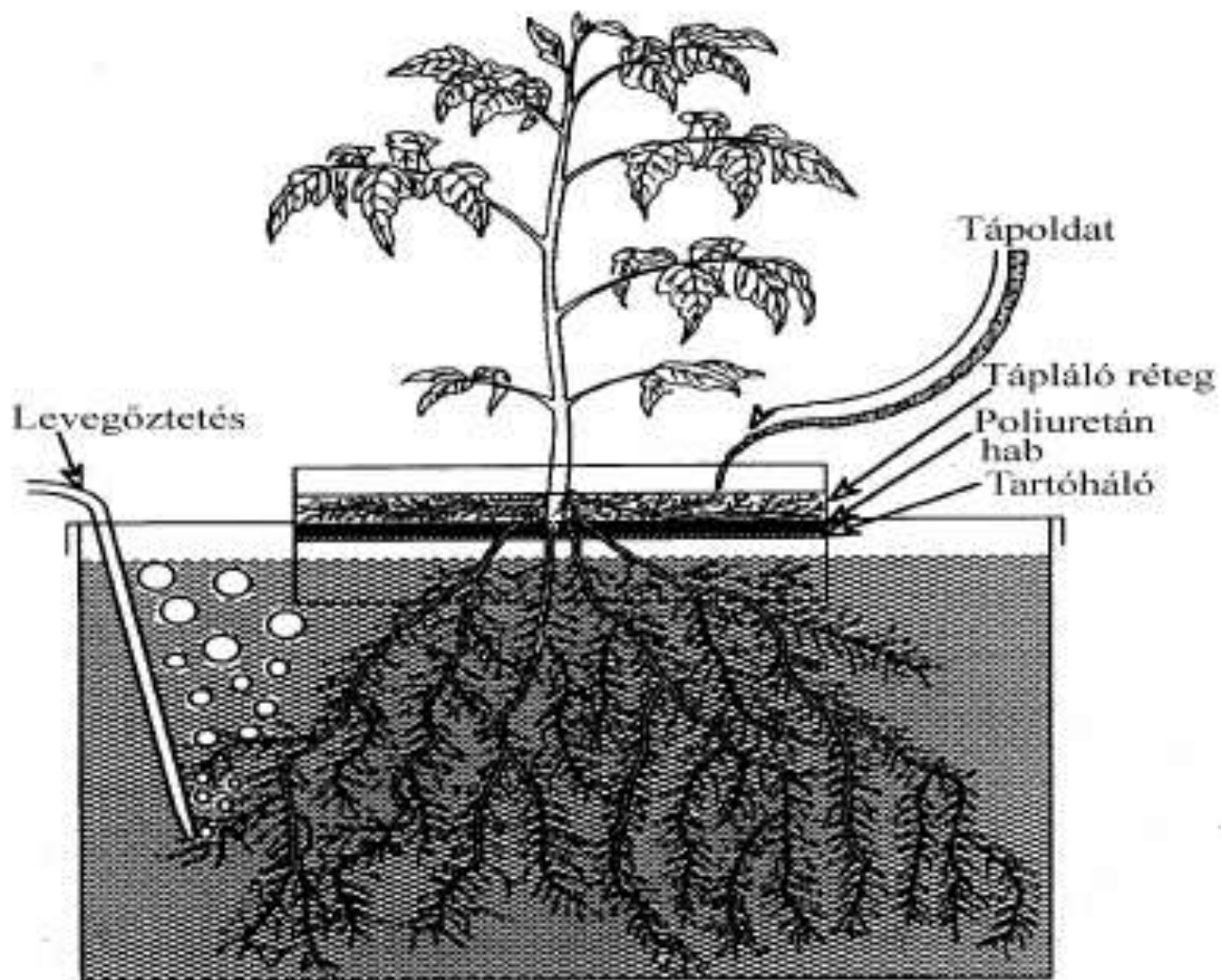
Table 12

Most Common Soil Amendments in Phytostabilization

Amendment Type	Possible Metals	Target	Suggested Mode of Inactivation
Phosphate Materials H ₃ PO ₄ , apatite, calcium orthophosphates, Na ₂ HPO ₄ , KH ₂ PO ₄ , other phosphate fertilizers, high-phosphate byproducts	Pb		Formation of insoluble Pb phosphate minerals e.g. Pb Pyromorphites
Hydrous Fe oxides Iron rich or other byproducts containing hydrous Fe oxides, isolated hydrous Fe oxides	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn		Sorption of contaminants on oxide surface exchange sites, coprecipitation, or formation of contaminant-Fe compounds
Organic Materials Manures, composts, sludges, and other biosolids	As, Cd, Cu, Pb		Sorption of contaminants on exchange sites, or incorporation into organic material
Inorganic Clay Minerals Synthetic zeolites, natural aluminosilicates, or aluminosilicate byproducts from burning of coal refuse	As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn		Sorption of contaminants on mineral surface exchange sites, or incorporation into the mineral structure

Modified after Ref. 211.

Fitoremediáció – rizofiltráció



Rizofiltrációs egység (Duschenkov és Kapulnik, 2000)

Bioremediáció – épített mocsarak (in Siegel, 2002)

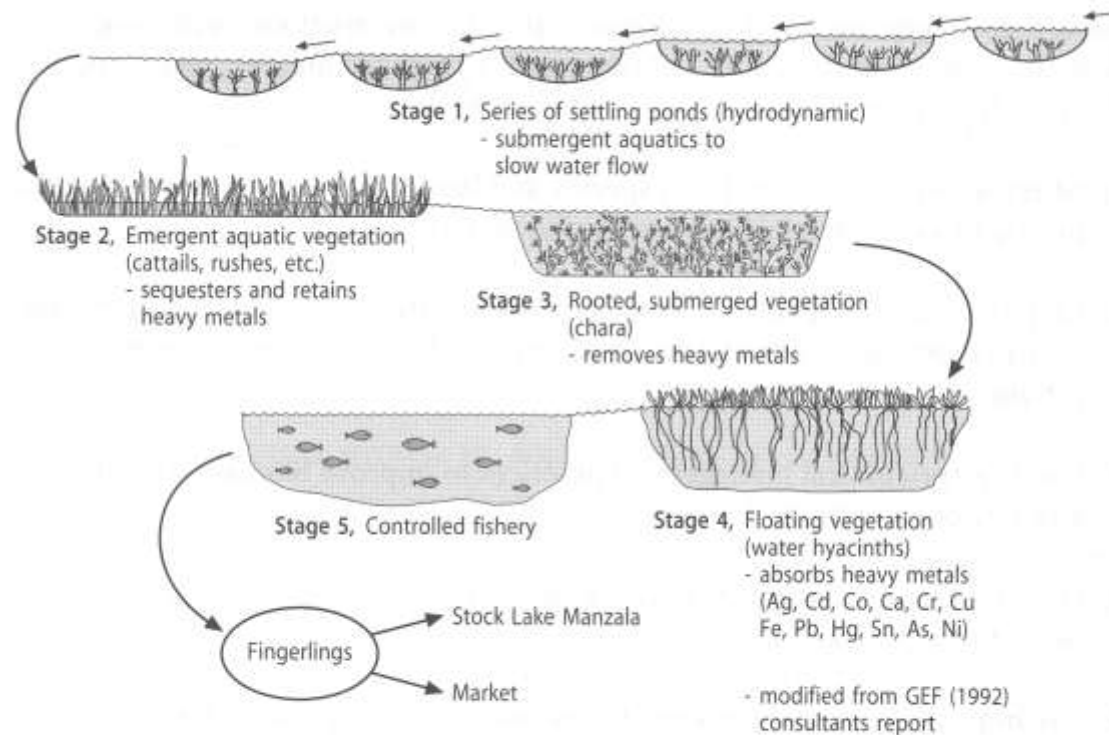


Fig. 8-2. Plan for managed, engineered wetlands for Manzalah lagoon, Nile delta, Egypt (modified by Siegel, 1995, after GEF, 1992)

- hosszú távú alkalmazhatósága nem ismert
- a területek kialakítása helyspecifikus
- költséges

Épített mocsarak (in Siegel, 2002)

Lila vizijácint (*Eichhornia Crassipes*)



Table 8-3. Pollutant removal potential for water hyacinths (modified from Stephenson et al., 1980). NG = Not given

Metal	Accumulation g/ton dry wt.	Value if Recoverable (\$ US)	
Ag	650	4.46/troy oz.	2/23/2001
Cd	670	3.80/lb	12/19/2000
Co	568	14.50/lb	2/23/2001
Cr	286	0.50/lb	1998
Cu	570	0.80/lb	2/23/2001
Fe	70	0.06/lb	2/23/2001
Hg*	136	2.00/lb	2/26/2001
Ni*	454	2.98/lb	2/23/2001
Pb	3200	0.30/lb	2/23/2001
As	NG	0.40/lb	6/16/2000
Sn	NG	2.33/lb	2/23/2001
Zn	NG	0.51/lb	2/26/2001

* Accumulation data from Wolverton et al. (1976).

Fitoremediációs módszerek jellemzői (Prasad, 2004)

Table 2. Advantages and limitations of some of the sub-processes of phytoremediation (Prasad 2004b).

Advantage	Limitation
<i>Phytoextraction</i>	
The plant must be able to produce abundant biomass in short time. E.g. in green house experiments, gold was harvested from plants (Anderson et al., 1998).	Metal hyperaccumulators are generally slow-growing and bio-productivity is rather small and shallow root systems. Phytomass after process must be disposed off properly.
<i>Phytostabilization</i>	
It circumvents the removal of soil, low cost and is less disruptive and enhances ecosystem restoration/re-vegetation.	Often requires extensive fertilization or soil modification using amendments, long-term maintenance is needed to prevent leaching.
<i>Phytovolatilization</i>	
Contaminant/Pollutant will be transformed in to less-toxic forms. E.g. elemental mercury and dimethyl selenite gas. Atmospheric processes such as photochemical degradation for rapid decontamination/transformation.	The contaminant or a hazardous metabolite might accumulate in vegetation and be passed on in later products such as fruit or lumber. Low levels of metabolites have been found in plant tissue.
<i>Phytofiltration/rhizofiltration</i>	
It can be either in situ (floating rafts on ponds) or <i>ex situ</i> (an engineered tank system); terrestrial or aquatic.	pH of the medium to be monitored continually for optimizing uptake of metals; chemical speciation and interactions of all species in the influent need be understood; functions like a bioreactor and intensive maintenance is needed.

Bioremediáció – biofiltráció (Srivastava és Majumder, 2008)

Microorganisms having heavy metals removal capabilities

Microorganisms	Removable toxic and heavy metals	References
Bacterial species		
<i>Rhodospirillum</i> species	Cd, Hg, Pb, Ni	Chatterjee [28]
<i>Gallionella feruginea</i>	As, Mn, Fe	Katsoyiannis and Zouboulis [29]
<i>Leptothrix</i> species	As, Mn, Fe	Katsoyiannis and Zouboulis [29]
<i>Pseudomonas</i> species	Cr, As	Valls et al. [30]
<i>Desulfovibrio</i> species	Cu, Zn, Ni, Fe, As	Jong and Pany [31]
<i>Thiomonas</i> species	As, Fe	Casiot et al. [32]
<i>Escherichia coli</i>	Hg, Ni	Deng et al. [33]
<i>Thauera selenatis</i>	Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Cr, Hg	Mergray et al. [34]
<i>Alcaligenes faecalis</i>	As	Phillips and Taylor [35]
Fungal species		
<i>P. Chrysogenum</i>	Zn, Cu, Ni, As	Loukidou et al. [36]
<i>Aspergillus niger</i>	Ni, Cu, Pb, Cr	Dursun et al. [37]
<i>Coriolus hersutus</i>	Cd	Miyata et al. [38]
<i>Trametes versicolor</i>	Cr, Co	Blanquez et al. [39]
<i>Mucor rouxi</i>	Pb, Cd, Zn, Ni	Yan and Viraraghavan [40]
Algal species		
<i>Brown algae</i>	Cd, Cu, Zn, Pb, Cr, Hg	Davis et al. [41]
<i>Green algae</i>	Cu, Hg, Fe, Zn, Pb, Cd	Haritonidis and Malea [42]
<i>Scenedesmus</i> genus	Cu, Ni, Cd, Cr, Cu	Pena-Castro et al. [43]

Talajmosatás (in Bradl, 2005)

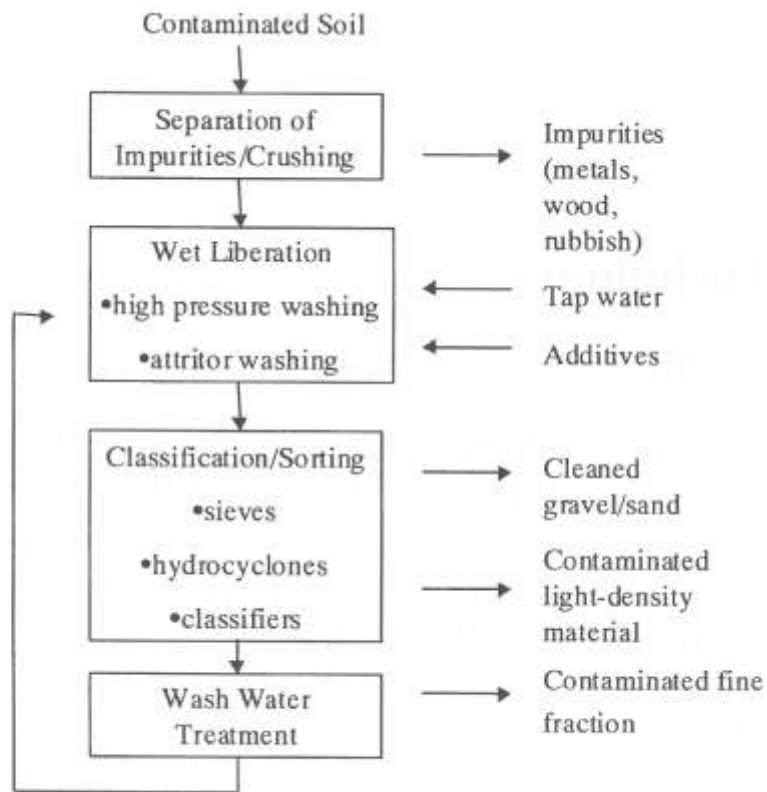


Fig. 1. General flow sheet of the soil washing process.

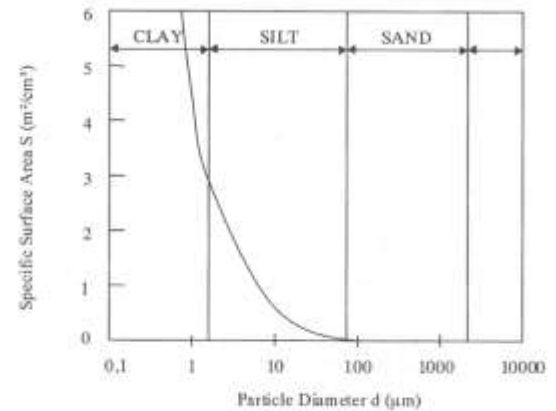


Fig. 2. Specific surface area of spherical particles dependent on the particle diameter.

- Kis permeabilitású vagy heterogén közeg tisztítása nehézkes
- Szennyvíz keletkezik, amelyet kezelni kell
- A mosófolyadék hatására változás állhat be a rendszerben

Talajszeparálási módszerek (Dermont et al., 2008)

Table 2
Summary of physical separation types

Operation unit	Basic principle	Description and main objectives	Comments	Typical technologies implemented
Mechanical screening	Separation based on particle size	Mechanical screening uses size exclusion through a physical barrier to provide suitable dimensions for treatment	Widely used. Fine screens are fragile	Vibrating grizzly; barrel trommel; vibrating or gyratory screens
Hydrodynamic classification	Separation based on settling velocity	Hydrodynamic classification separates the particles by difference of settling velocity or by centrifugal force into a water flow. These methods are often used for size separation	Widely used. Difficult when clay and humic soils are present	Hydrocyclones, elutriators, mechanical classifiers (screw classifier)
Gravity concentration	Separation based on density of particles	The gravity concentration technologies separate high density from low density minerals or particles in a slurry of water and soil (relatively high solid content)	Widely used. Difficult when clay and humic soils are present	Spiral concentrator, shaking table, jig, MGS-Mozley, dense media separation (DMS)
Froth flotation	Separation based on hydrophobic properties of the surface of particles	The differences in hydrophobic properties of particle surfaces are exploited to separate certain minerals from soil by attachment to air bubbles injected in a pulp (low solid content)	Widely used. Chemical additives are required	Flotation in cell or in column (agitation or nonagitation system)
Magnetic separation	Separation based on magnetic properties of particles	Mineral particles are separated according to their different magnetic susceptibilities	Moderately used. High capital and operating costs	Dry or wet separators using high intensity (HIMS) or low intensity (LIMS)
Electrostatic separation	Separation based on electrical conductivity properties of particles	The separation is based on the difference in the surface electrical conductivity of the particles to be separated	Rarely used. Materials must be completely dry	Electrostatic and electrodynamic separators
Attrition scrubbing	Mechanical particle-to-particle scrubbing	Attrition scrubbing uses high energy agitation of soil slurry (high solid content) to remove coating of particle surface and to disperse soil aggregates	Widely used. Pre-treatment that improves separation process	Various types of scrubbers

Szemcseként történő elválasztás (Dermont et al., 2008)

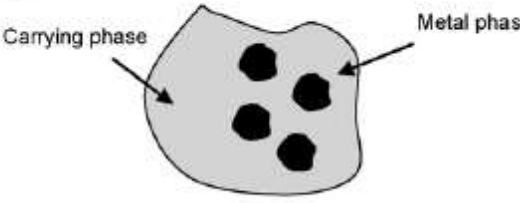
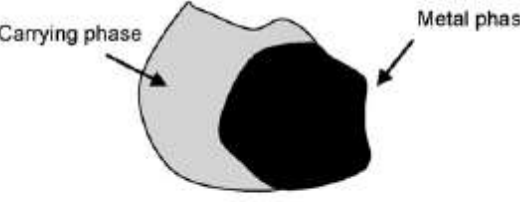
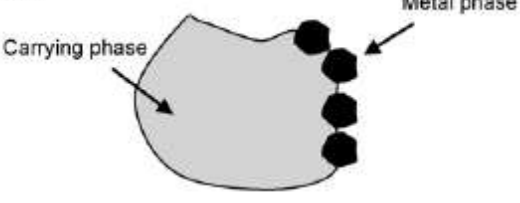
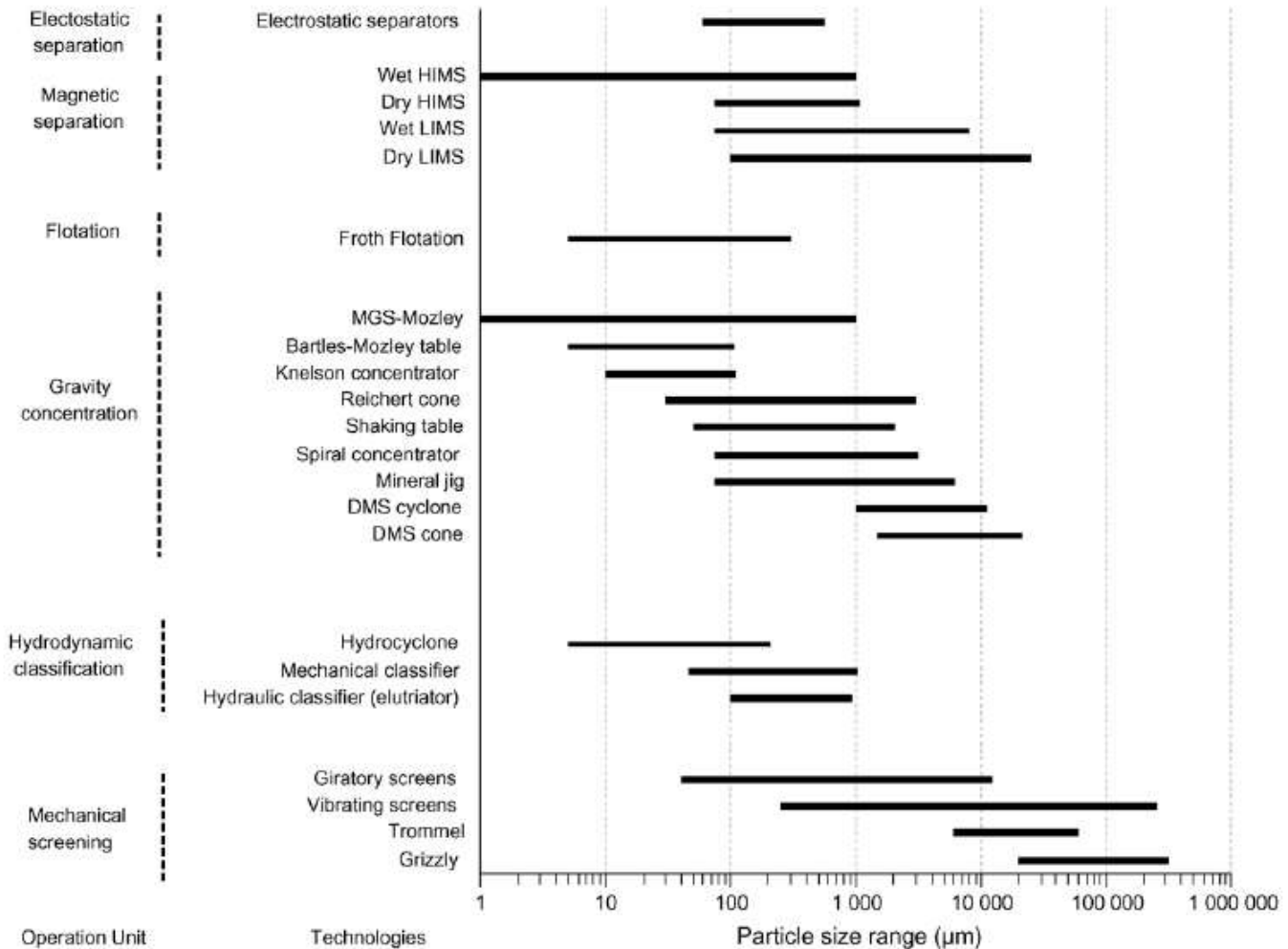
(a) 	Metal phase included in volume • Liberation degree is very low • Density depends primarily to minerals of carrying phase • Surface properties are constant but depend to carrying phase • Physical separation is very difficult or impossible • Crushing is required
(b) 	Metal phase associated • Liberation degree is medium • Density depends to minerals of metal phase and carrying phase • Surface properties are not constant • Physical separation can be applicable (gravity concentration)
(c) 	Metal phase weakly bounded on surface • Liberation degree is medium • Physical separation can be applicable if metal phase particles are liberated by e.g., attrition scrubbing
(d) 	Metal phase liberated or free • Liberation degree is very high • Density depends only to minerals of metal phase • Surface properties are constant • Physical separation is applicable (e.g., gravity concentration, froth flotation)

Fig. 2. Applicability of physical separation according to liberation degree of the metal phase for the particulate forms.

Szemcseként történő elválasztás (Dermont et al., 2008)



DMS= Dense media separation; HIMS= High intensity magnetic separation; LIMS= Low intensity magnetic separation; MGS= Multi gravity separator

Fig. 3. Feed particle size range for application of physical separation techniques. Adapted from [9,14–16,126].

Flotációs talajelválasztás (Polat és Erdogan, 2007)

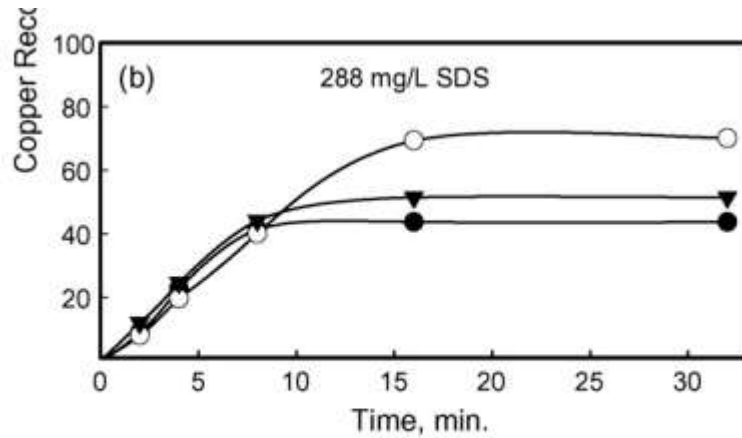


Fig. 2. Copper recovery as a function of time for different SDS and ethanol concentrations.

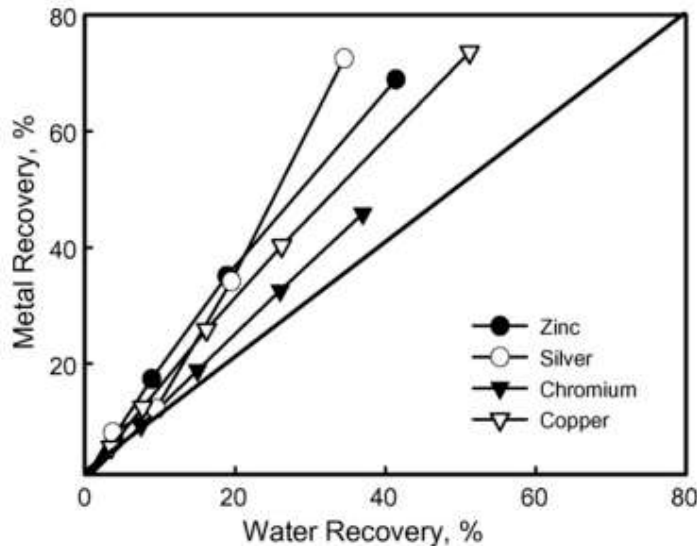


Fig. 5. Metal recovery vs. water recovery plot as a function of metal type at pH 4 (SDS: 144 mg/L, ethanol: 0.5%, MIBC: 0.1%, airflow rate: 50 mL/min).

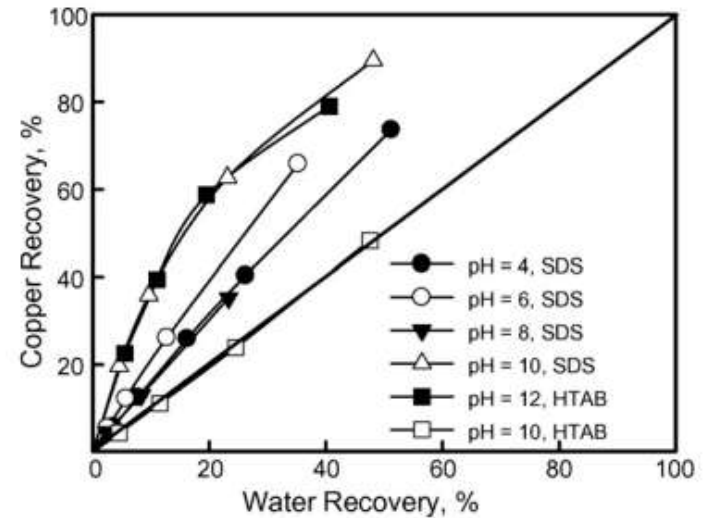


Fig. 4. Copper recovery vs. water recovery plot as a function of pH (initial copper concentration: 10 mg/L).

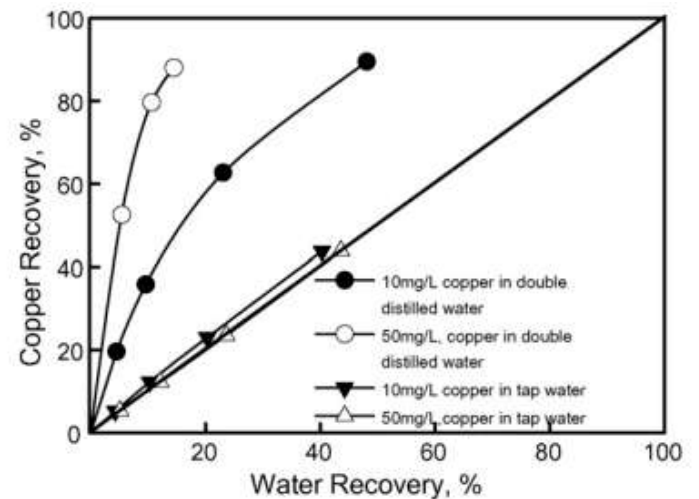
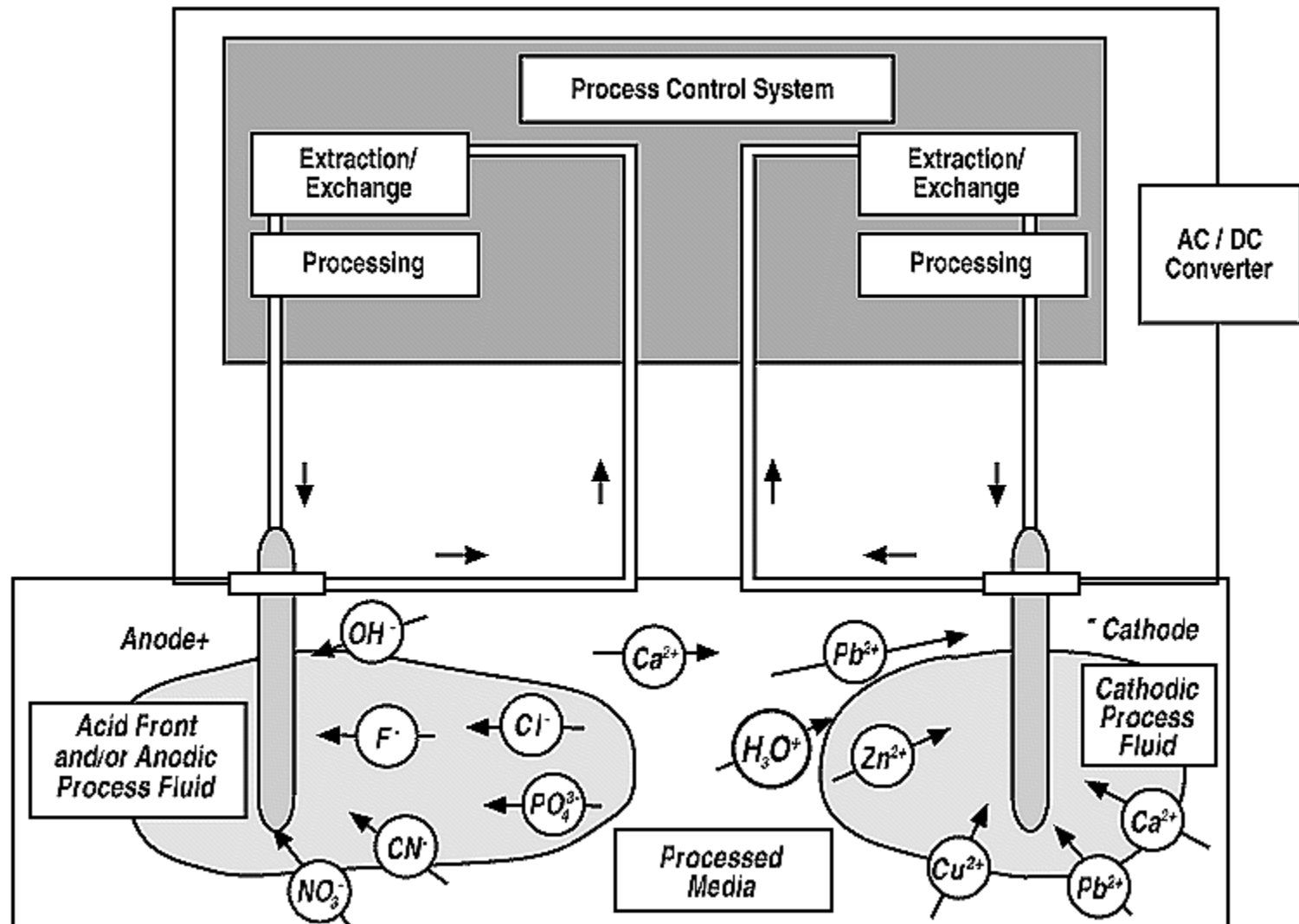


Fig. 6. Effect of ionic strength on copper recovery (SDS: 144 mg/L, ethanol: 0.5%, pH:10, airflow rate: 50 mL/min).

Elektrokinetikus remediáció

(www.frtr.gov)



Elektrokinetikus remediáció (in Bradl 2005)

Table 2

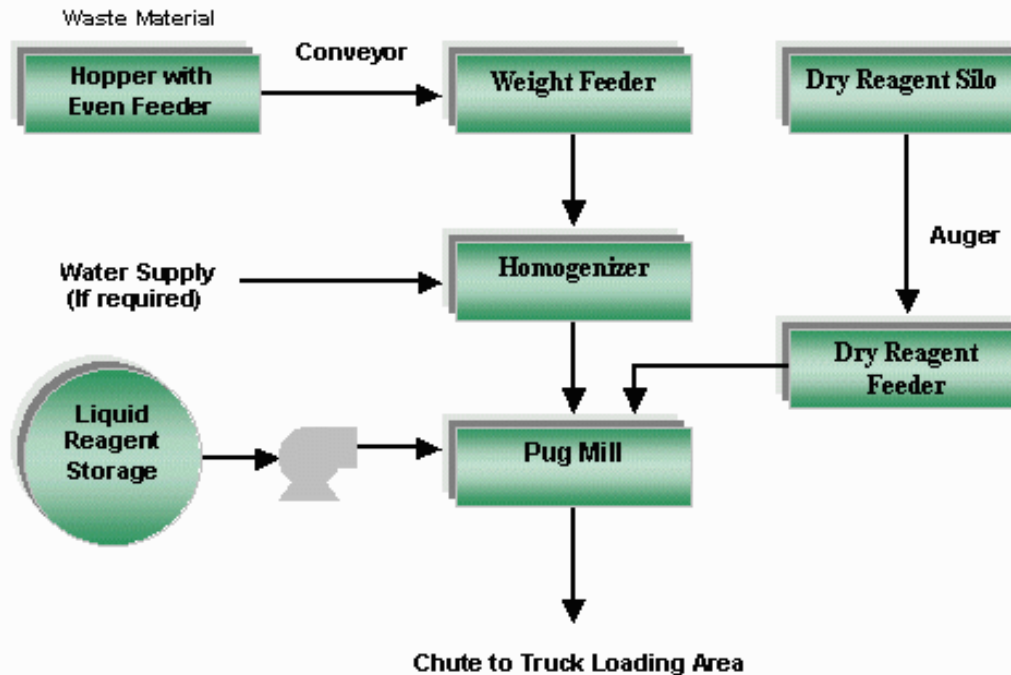
Electrochemical processes during electrokinetic remediation

	Cathode (-)	Anode (+)
process	reduction	oxidation
redox processes	$4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + 4 \text{OH}^-$	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{e}^-$
pH	alkaline	acidic
heavy metals	precipitation as (hydr)oxides, carbonates etc.	dissolution

Modified after Ref. 30.

- Legnagyobb hatékonyság 14-18%-os nedvességtartalom mellett
- Fémes elektródák oldódhatnak
- Sok negatív felületi töltésű anyagot tartalmazó talajban hatékony
- Oxidáció/redukció miatt nemkívánatos melléktermékek keletkezhetnek (klórgáz)
- Megfelelő permeabilitás szükséges

Talajszilárdítás/stabilizálás adalékanyaggal



- A szennyezés mélysége meghatározza az alkalmazott technikát
- A szilárdítás korlátozza a későbbi területhasználatot
- Talajvízszint süllyesztése szükséges lehet
- Utómonitoring nehézkes

Talajszilárdítás cementtel (Johnson, 2004)

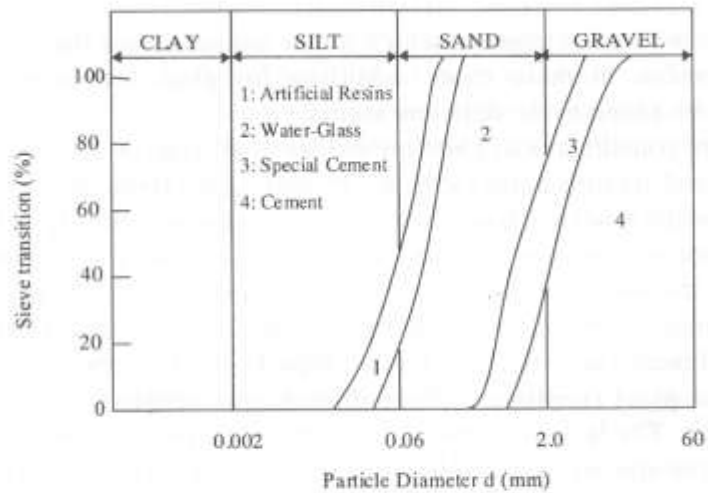


Fig. 3. Application of different injection materials as a function of particle diameter (modified after Ref.14).

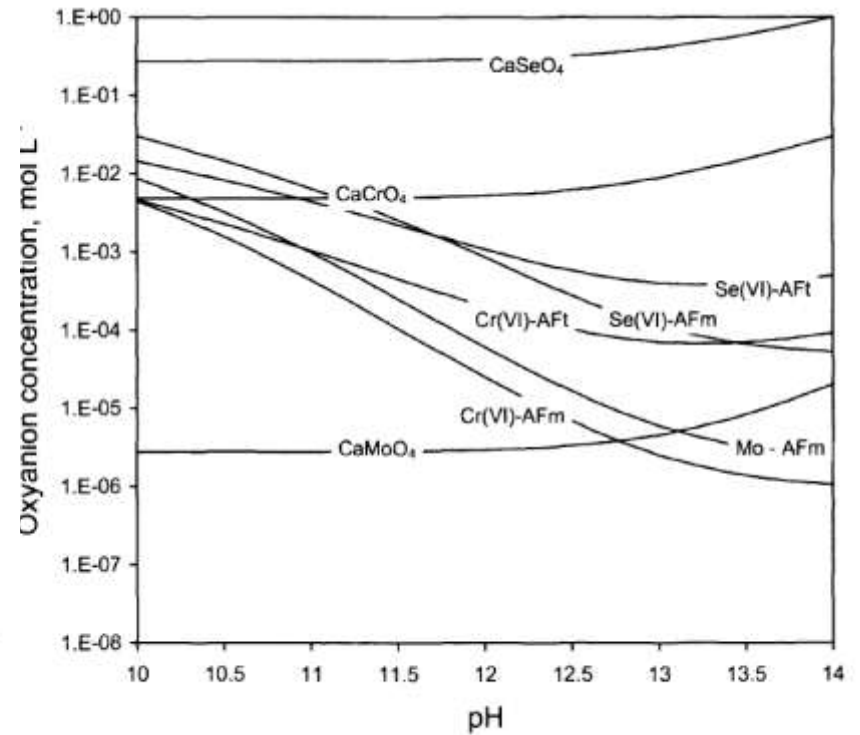


Fig. 8. Solubility of Ca metallates, AFm and AFt phases of MoO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , and CrO_4^{2-} .

Talajstabilizálás adalékanyaggal (Peng et al., 2008; Kumpiene et al., 2008)

Table 3
The immobilization technologies for heavy metal in dredged sediment

Amendments	Immobilization mechanisms	Key components	Metal species removed	Reference
Red mud	Shift exchangeable metals to Fe-oxide fraction; decrease acid extractability metals; chemisorption; diffuse into oxide particles; increase pH values	A kind of alkaline material rich in iron (Fe) (typically 25–40%) and Al oxides (15–20%).	Cd, Zn, Pb, Ni and Cu	[29,55,56]
Lime	Precipitated as carbonates or hydroxides;	OH ⁻	Cd, Zn, Pb, Ni and Cu	[55,56]
Beringite	Increase pH values; directly adsorb and fix metals	Fe and Mn-bearing materials; aluminosilicate.	Cd, Zn, Pb, Cu and Ni	[29,57]
Iron oxides/hydroxides	Adsorption	Steel shot; limonite; goethite	Cd, Cu, Zn and As	[29]
Clays	Adsorption	Sepiolite; palygorskite; palygorskite; bentonite	Cd, Cu and Zn	[58]
Rock phosphate	Shift non-residual metal to residual fraction	Apatite	Pb, Mn, Co, Cu, Cd, Zn, Mg, Ba, U, Th and Cr	[59,60]
Zeolites	High cation exchange capacity;	Aluminosilicates	Cd, Cu and Zn	[58]

Summary of the reported efficiencies of the amendments

Amendment	As	Cu	Cr	Zn	Pb
Phosphorus materials	–	+		+	++
Organic matter	+/-	+/-	++	+/-	+/-
Clays	+	+		++	+
Alkaline materials	–	+	–	++	+/-
Fe oxides	++	+/-	++	+	+
Mn oxides	++		–		

(++) = Very good, (+) = satisfactory to good, (+/-) = varying results showing weak improvements or both positive and negative effects on the element mobility, (–) = avoidable due to obvious negative effects on the element leaching, () = not found in the reviewed literature.

Talajstabilizálás foszfátokkal (Chrysochoou et al., 2007; Bradl, 2005)

Table 6
Solubility products (K_{sp}) of selected Pb compounds.

Name	Reaction	$\log K_{sp}$
Anglesite	$\text{PbSO}_4 = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-7.79 ^a
Galena	$\text{PbS} = \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	-27.51 ^b
Litharge	$\text{PbO} = \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$	12.89 ^a
Cerussite	$\text{PbCO}_3 = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-13.1 ^b
Lead oxyphosphate	$\text{PbHPO}_4 = \text{Pb}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	-11.45 ^a
Lead phosphate	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 = 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	-44.36 ^a
Hydroxypyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} = 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	-76.79 ^a
Chloropyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} = 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$	-83.70 ^a
Fluoropyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} = 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{F}^-$	-71.63 ^a
Bromopyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br} = 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{Br}^-$	-78.14 ^a
Corkite	$\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 = \text{Pb}^{2+} + 3\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{OH}^-$	-112.6 ^c
Hinsdalite	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 = \text{Pb}^{2+} + 3\text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{OH}^-$	-99.1 ^c
Plumbogummite	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{2+} + 3\text{Al}^{3+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 5\text{OH}^-$	-99.3 ^c

Modified after: ^aRef. 111, ^bRef.110, ^c Ref. 112

Chemical properties of common phosphate sources for Pb treatment

Phosphate source	Abbreviation	Chemical formula/composition	$\log K_{sp}$ ^a
Phosphoric acid	PA	H_3PO_4	–
Monocalcium phosphate	MCP	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–1.14
Dicalcium Phosphate	DCP	CaHPO_4	–6.66
Tricalcium Phosphate	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	–24.0
Triple Super Phosphate	TSP	Mostly $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	n.a.
Diammonium Phosphate	DAP	$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$	n.a.
Hydroxyapatite	HA	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	–55.9
Phosphate Rock	PR	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ also with CO_3^{2-} substitution	n.a.
Apatite II	Ap-II	$\text{Ca}_{5-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_3-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$	–20

n.a. not available.

^a All K_{sp} values from Snoeyink and Jenkins [20], except Ap-II [21]. Congruent dissolution reactions written with respect to the containing phosphate species (e.g., $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$).

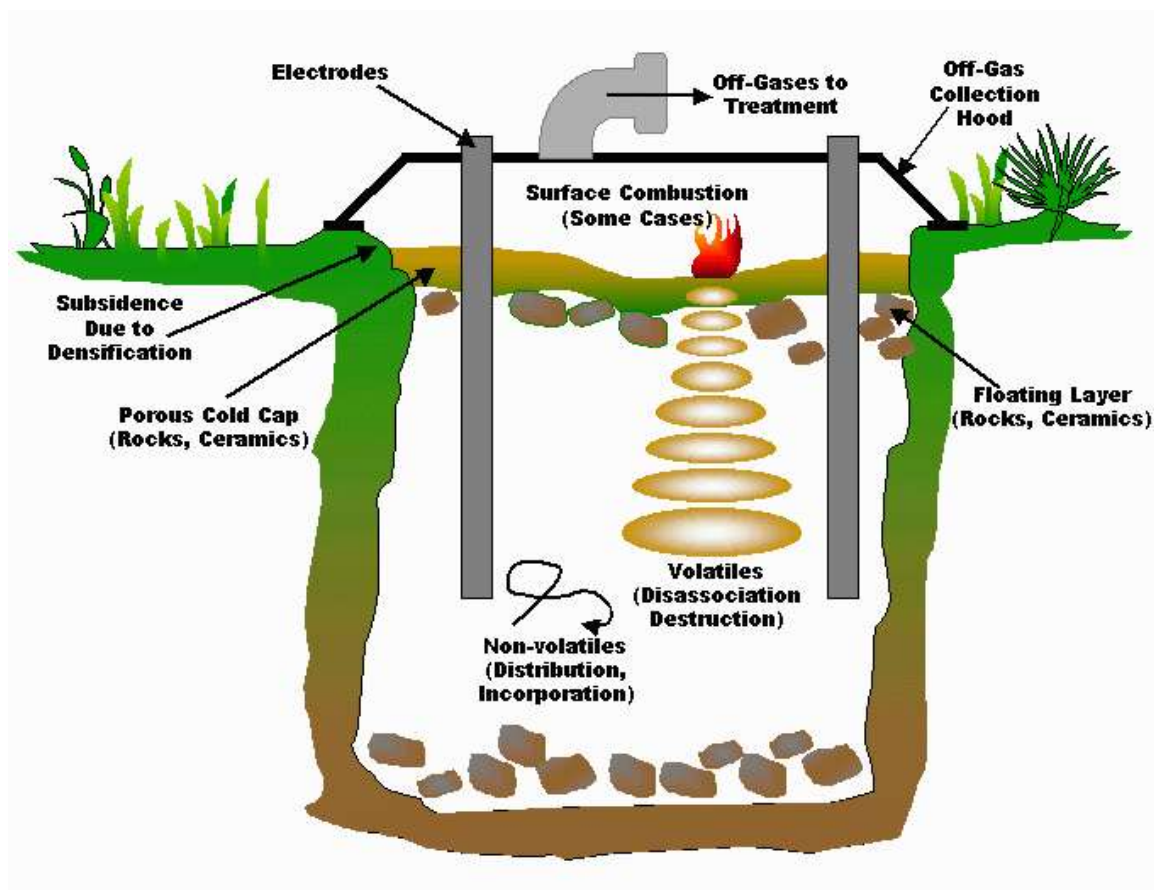
Vitrifikáció (www.frtr.gov)

Table 1

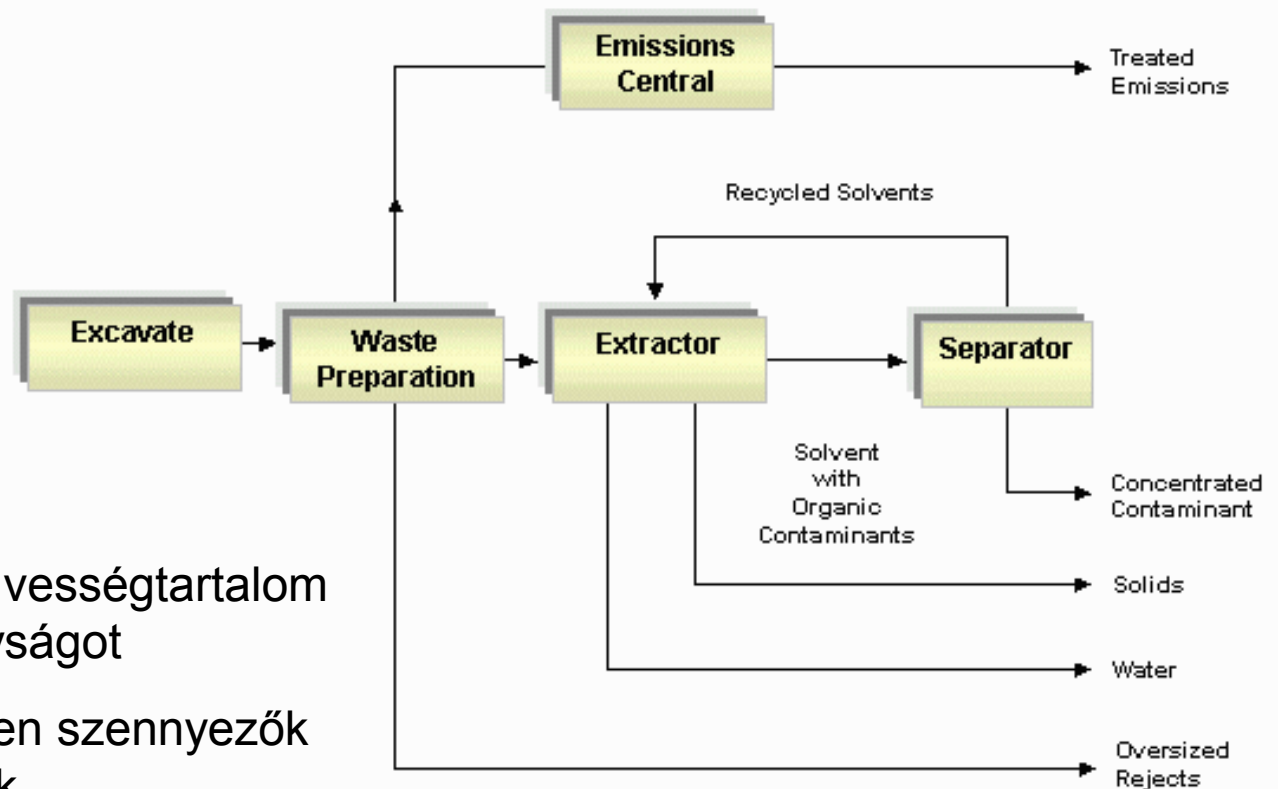
Approximate Ranges of Solubility of Elements in Silicate Glasses

Less than 0.1 wt%:	Ag, Ar, Au, Br, H, He, I, Kr, N, Ne, Pd, Pt, Rh, Rn, Ru, Xe
Between 1 and 3 wt%:	As, C, Cl, Cr, S, Sb, Se, Sn, Te, Ti
Between 3 and 5 wt%:	Bi, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti
Between 5 and 15 wt%:	Ce, F, Ge, Gd, La, Nd, Pr, Th
Between 15 and 25 wt%:	Al, B, Ba, Ca, Cs, Fe, Fr, K, Li, Mg, Na, Ra, Rb, Sr, U, Zn
Greater than 25 wt%:	P, Pb, Si

Reprinted with permission from: L.N. Reddi, and H.I. Inyang, Geoenvironmental Engineering, Marcel Dekker, New York, 2000, p. 306.



Kémiai extrakció (www.frtr.gov)



- Nagy agyag- és nedvességtartalom csökkenti a hatékonyságot
- Szerves és szervesetlen szennyezők együtt mobilizálódnak
- Költséges
- Oldószer maradhat a talajban
- Szigorú előírások betartása miatt gazdaságtalan lehet

Kémiai extrakció eljárások (Dermont et al., 2008)

Table 5
Examples of experimental results in metal removal efficiency according to the leaching method and the soil characteristics

Leaching method	Reagents (mol/L)	Soil description	Soil pH	CEC ^a (cmol/kg)	Texture ^b S/S/C (%)	OM ^c (%)	Ca (%)	Metal	Conc. (µg/g)	RE ^d (%)	Ref.
Batch 1 h, 3 steps, pH 4.5 (chelation)	EDTA (0.0225)	Soil contaminated by smelting and battery recycling operations	7.4	14.3	68/17/15	8.2	–	Pb	65,200	56	[55]
								Cd	52	37	
Batch 24 h, 12 steps, pH 7–8 (chelation)	EDTA (0.00275)	Urban soil contaminated by industrial activity	8.03	12.8	69/24/7	2.8 ^e	18	Cd	63	53	[60]
								Cu	700	49	
								Pb	800	76	
								Zn	2,650	84	
Batch 1 h, 1 step, pH 6 (chelation)	EDTA (0.1)	Soil contaminated with slags and metallurgical wastes	7.0	–	–	–	6.2	As	7,540	13	[67]
								Cu	4,100	41	
								Pb	64,195	44	
								Zn	55,900	38	
Batch 22 h, 2 steps (chelation)	EDTA (0.25)	Calcareous soil (S1) contaminated by mining and smelting activities	8.3	–	42% <63 µm	–	11.6	As	1,200	8	[65]
								Cd	100	37	
								Pb	32,000	71	
								Zn	15,000	49	
Batch 1 h, 2 steps, pH 4 (acid leaching + Cl [–] complexation)	HCl + NaCl (4.3)	Soil from battery recycling site	7.0	9.5	51/36/13	3 ^e	30	Pb	67,400	>97	[69]
Batch 1 h, 1 step, pH 4 (acid leaching + Cl [–] complexation)	HCl + NaCl (5.5)	Fine-grained fraction of industrial soil	–	–	100% <20 µm	–	5.7	Pb	2,730	65	[123]
Column: three steps with HCl (0.2 M) + CaCl ₂ (1.9 M) at pH < 1 followed by 7 steps with CaCl ₂ (2 M) at pH 6.5 (acid leaching + Cl [–] complexation + ion exchange with Ca ²⁺)	HCL + CaCl ₂	Fine-grained soil contaminated by mining activities	5.6	–	43/29/28 ^f	–	0.7	Cd	34	75–80	[61]
								Zn	3,600	75–80	
								Pb	16,000	90–95	
Batch 1 h, three steps, pH 4.5 (acid leaching)	HCL (1)	Soil contaminated by smelting and battery recycling operations	7.4	14.3	68/17/15	8.2	–	Pb	65,200	35	[55]
								Cd	52	56	
Batch 1 h, one step, pH 4 (acid leaching)	HCL (2)	Soil contaminated with slags and metallurgical wastes	7.0	–	–	–	6.2	As	7,540	92	[67]
								Cu	4,100	42	
								Pb	64,195	57	
								Zn	55,900	67	

^a Cation exchange capacity.

^b Sand/silt/clay.

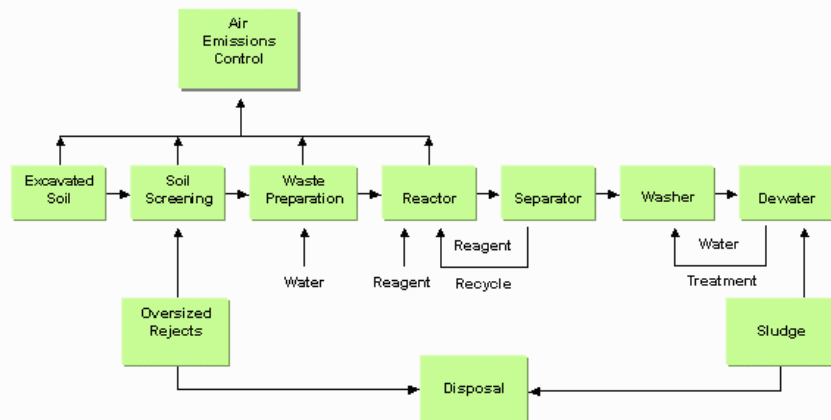
^c Organic matter content.

^d Removal efficiency.

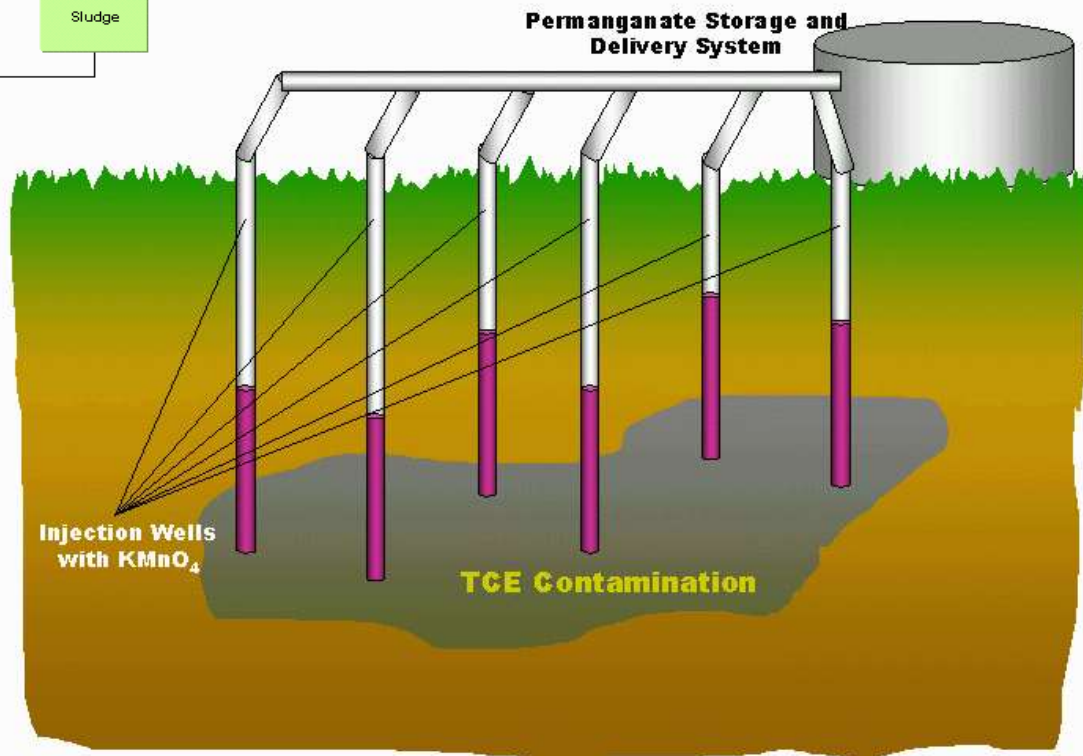
^e Organic carbon content (%).

^f The soil was agglomerated before the soil leaching treatment.

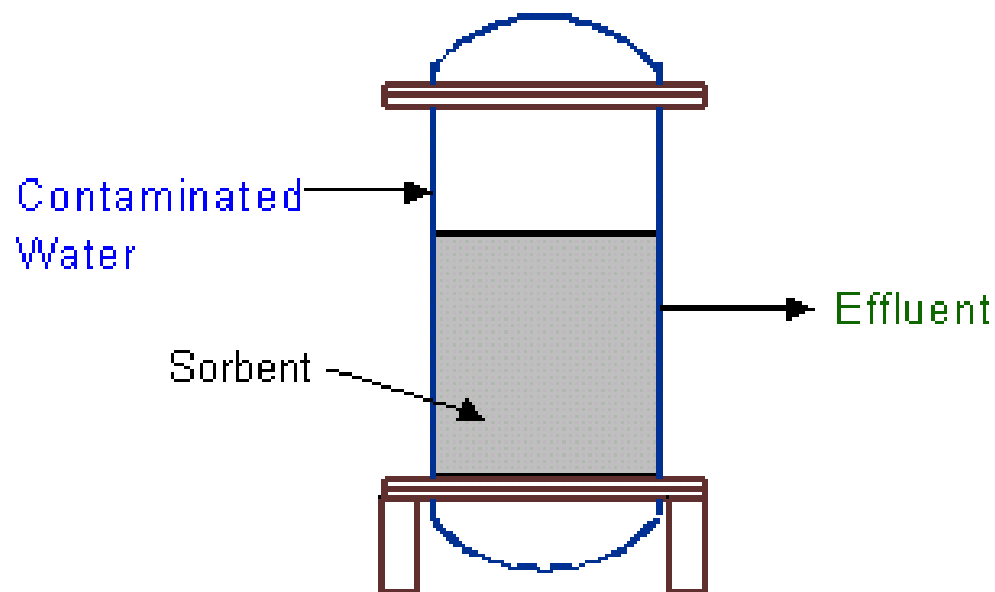
Kémiai redukció/oxidáció (www.frtr.gov)



- Részleges oxidáció esetén átmeneti vegyületek képződnek
- Nagy koncentrációknál nem gazdaságos



Adszorpció (www.frtr.gov)



- Elemspecifikus
- Költséges nagy koncentrációk esetén
- A szorbens veszélyes hulladék

Lehetséges adszorbensek (Yadanaparthi et al., 2009)

Table 1
Summary of adsorbents.

Arsenic(III)	References	Arsenic(V)	References	Cadmium	References	Lead	References
$Al_2O_3[Fe(OH)]_3$	[13]	$Al_2O_3[Fe(OH)]_3$	[13]	<i>Alkaligones eutrophas</i>	[14]	Adsorbents, agricultural	[15]
Alumina, activated	[16]	Alginate bead with iron	[17]	Algae, marine, dead biomass	[18]	Algae, marine, dead biomass	[19]
Alumina, iron hydroxide coated	[20]	Alumina, activated	[21–23]	Algae, Nile water	[24]	Alginate beads	[25]
Bauxol, activated	[26,27]	Alumina, iron hydroxide coated	[20]	Alginate carriers	[28]	Apilcol stone	[29]
Biomass	[30]	Bauxite, calcined	[31]	Aluminosilicates	[32]	Ash, brick kiln	[33]
Cactaceous powder	[34]	Bauxol	[35]	Aluminum electrodes	[36]	<i>Acidob. jilicoides</i>	[37]
Carbon, char	[38]	Bauxol-coated sand	[35]	Anthracite	[39]	Bacteria, sulfate reducing	[40]
Carbon, coconut husk	[41]	Bauxol, activated	[36,27]	Aragornite shells	[42]	Bagasse fly ash (1998)	[43]
Cellulose (bead) with iron oxyhydroxide	[44]	Biomass, yeast, methylated	[45]	<i>Ascoplythum nodosum</i>	[46]	Bagasse fly ash (2004)	[47]
Cement, iron oxide coated	[48]	Carbon, activated	[49]	<i>Aspergillus niger</i> , live	[50]	Bed sediments	[51]
Cement, Portland	[52]	Carbon, char	[38]	<i>Bacillus subtilis</i> cell walls	[53]	Biomass of <i>Spirulina maxima</i>	[54]
Char, oak bark	[55]	Carbon, coal based	[38]	Bagasse fly ash	[56]	Biomass, filamentous fungi	[57]
Char, oak wood	[55]	Carbon, coconut shell	[58]	Bark, pine	[39]	Biomass, <i>Mucor rouxii</i> , dead	[59]
Char, pine bark	[55]	Carbon, peat-based	[49]	<i>Bifurcaria bifurcata</i>	[46]	Biomass, <i>Mucor rouxii</i> , live	[59]
Char, pine wood	[55]	Cellulose (bead) with iron oxyhydroxide	[44]	Biofilm	[60]	Biomass, <i>Pinus sylvestris</i> cone	[61]
Fe–Mn binary oxide	[62,63]	Cement, iron oxide coated	[48]	Biofilter	[64]	Biosurfactant	[65]
Fe–Mn mineral material	[66]	Cement, Portland	[52]	Biomass, <i>sargassum</i> waste	[67]	Bone powder	[68]
FePO ₄ (amorphous)	[69]	Chitosan	[70]	Calcite	[71]	Carbon, activated	[68]
FePO ₄ (cryst.)	[69]	Coconut coir pith	[72]	<i>Candida utilis</i>	[73]	Carbon, commercial	[68]
Ferric hydroxide, granular	[74]	Fe–Mn binary oxide	[62,63]	Carbon, activated, biofilm covered	[60]	Carbonate hydroxyapatite	[75]
Ferruginous manganese ore	[76]	Fe–Mn mineral material	[66]	Carbon, biological activated	[64]	Ceramics	[68]
Gibbsite	[77]	Feldspar	[78]	Carbon, F-400 active	[79]	Cereal chaff	[80]
Goethite	[62,77]	FePO ₄ (amorphous)	[69]	Carbon, granular activated, with biofilm	[60]	Charcoal, natural	[81]
Hematite	[21,82]	FePO ₄ (crystalline)	[69]	Carbonaceous material, natural	[39]	Chitin, natural	[83]
Hybrid (polymer/inorganic)	[84]	Ferrhydrite	[85]	Caustic magnesite	[86]	Chitin, phosphorylated	[83]
Imm(III)-loaded chelating resin	[87]	Ferruginous manganese ore	[76]	Charcoal, coconut shell, activated	[88]	Chitin, xanthated	[83]
Kaolinite, surfactant modified	[89]	Gibbsite	[77]	<i>Glodsporium resiniae</i>	[90]	Chitins, surface modified	[83]
Lamarack seed powder	[91]	Goethite	[62,77]	Clay, mixed	[92]	<i>Chorella vulgaris</i> cells, dead	[25]
Laterite soil	[93]	Hematite	[94,95]	Coal, bituminous	[39]	<i>Chorella vulgaris</i> cells, live	[25]
MnO ₂	[96]	Human hair	[97]	Cobalt–nickel solutions	[98]	Clinoptilolite, natural	[99]
Orange juice residue	[100]	Hybrid (polymer/inorganic)	[84]	Coke	[39]	Cocoa shells	[101]
Orange waste, phosphorylated	[102]	Hydrotalcite	[103]	Cork	[39]	Coconut	[104]
Oxisol	[77]	Hydrotalcite, synthetic	[105]	Fly ash, bagasse	[106]	Compost, leaf	[107]
Plant biomass, fresh and immobilized	[108]	Iron(III)-loaded chelating resin	[87]	Fly ash, treated	[109]	Duolite C – 433	[110]
Red earth	[111]	Kaolinite	[77]	<i>Ficus spiralis</i>	[112]	Egg shells	[33]
Red mud	[21,112]	Kaolinite, surfactant modified	[89]	Fusinite	[39]	Ferrhydrite	[107]
Sand, iron oxide-coated	[113]	Lamarack seed powder	[91]	Gills of goldfish	[114]	Fish scale, Atlantic cod	[115]
Sea nodules, polymetallic	[116]	Laterite soil	[93]	<i>Grassus ornatus</i>	[64]	Fly ash, bagasse	[117]
Siderite	[94,95]	Layered double hydroxides, calcined	[118]	Inorganic ligands in surfactant solution	[119]	Fly ash, modified, activated	[120]
Slag, iron(III) oxide-loaded	[121]	Mesoporous silica media compared with alumina, activated	[122]	Iron electrodes	[123]	Green algae (<i>Spirulina</i> species)	[124]
Sponge, Fe loaded	[125]	MnO ₂	[96]	Juniper fiber	[126]	Iron material, recycled	[127]
TiO ₂	[128,129]	Orange juice residue	[100]	Kaolinite	[130]	Leaves, <i>Casuarina glauca</i> tree	[131]
Volcanic stone	[132]	Orange waste, phosphorylated	[102]	<i>Laminaria ochroleuca</i>	[46]	Maize cobs	[133]
Zeolite, surfactant modified	[89,134]	Oxisol	[77]	<i>Lathyrus sativus</i> husk	[135]	Okra waste	[136]
Zeolites	[132]	Pisolate, activated	[137]	Leaves, <i>Platanus orientalis</i>	[138]	<i>Palmyra</i> palm fruit seed carbon	[139]

Table 1 (Continued)

Arsenic(III)	References	Arsenic(V)	References	Cadmium	References	Lead	References
Zirconium oxide, monoclinic hydrous	[140]	Rare earth oxide, mixed	[141]	Leonardite	[39]	Peach stone	[29]
Zr resin	[142]	Red earth	[111]	Lignite	[39]	Pedogenic oxides	[107]
Zr(IV)-loaded chelating resin	[143]	Red mud	[21,144]	Macromalgae, brown marine	[46]	SMS-1 SMS-2	[145]
		Red mud, neutralized	[146]	Manganese dioxide	[147]	Phosphate, activated	[148]
		Sand, sulfate-modified, iron oxide-coated	[149]	Membrane, hollow fiber	[150]	Phosphate, natural	[148]
		Sea nodules, polymetallic	[116]	Multisorbix 100	[39]	Plant powder	[68]
		Siderite	[94,95]	Nanotubes	[151]	<i>Plantago major</i> L.	[145]
		Slag, iron(III) oxide-loaded	[121]	Nickel, leaching residue from production	[152]	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PU21 beads	[153]
		Soil, Oliver	[154]	Olive stones	[155]	Red mud	[156]
		Soil, Sharkey	[154]	Paracitomyces variolii	[90]	Red soil	[157]
		Sponge, Fe loaded	[125]	Peat	[39]	Rice husk	[133]
		TiO ₂	[128,129]	Peberite coniculate	[46]	Sago waste	[158]
		Volcanic stone	[132]	Perlite	[159]	Sand, River Ravi	[133]
		Zeolite, surfactant modified	[89,134]	Pine cone, ground	[160]	Sawdust	[161]
		Zeolites	[132]	Protein, immobilized metallothionein	[162]	Seaweed, brown	[163]
		Zirconium oxide, monoclinic hydrous	[140]	Pumice sand columns	[164]	Seed hull	[104]
		Zirconium-loaded activated carbon	[74]	Red mud	[165]	Sepiolite, natural	[130]
		Zirconium(IV)-loaded chelating resin	[143]	Rhodobacter	[166]	Silicate MCM-41, mesoporous	[167]
		Zirconium(IV)-loaded phosphoric chelate adsorbent	[168]	Rhodovulum	[168]	Slag, granular	[169]
		Zr resin	[142]	Sacchariza polyphides	[46]	Soil, fine loamy	[170]
		Zr(IV)-loaded phosphoric acid chelating resin	[171]	Silica, mesoporous	[172]	<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	[173]
				Silicate MCM-41, mesoporous	[167]	Sugar beet pectin gels	[174]
				Soil, biosolid amended	[175]	Tea waste	[133]
				Soil, Cane	[176]	Vegetable biomass	[177]
				Soil, Fox	[176]	Zeolite tuff	[178]
				Soil, Goelph	[176]	Zeolites, Amasya	[179]
				Soil, Haldimand Ah	[176]		
				Soil, Haldimand Ap	[176]		
				Soil, Haobury	[176]		
				Soil, Welland	[176]		
				Soils, Ontario	[176]		
				Soybean plants	[180]		
				Tea waste	[181]		
				<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	[182]		
				Water hyacinth	[183]		
				Wood, spruce	[39]		
				Yeast, baker's	[184]		
				Zeolite, synthetic pellets	[185]		
				Zeolites, naturally modified and synthetic	[186]		

Szerves anyagok az immobilizálásban (Gadepalle et al., 2007)

Table 1
Observations on metal immobilising capability of composted organic waste.

Immobilising agent	Application rate	Observation
Biosolid compost <i>Cao and Ma (2004)</i>	10%	69–88% reduction in arsenic uptake by carrot and 56–96% in lettuce. Biomass of carrot and lettuce increased by 3–5 times.
Composted sewage sludge (SS) Compost of organic household waste Compost + woodchips (C + WC) Compost + barkchips (C + BC) Gardens soil (GS) Birch leaves Humus or peat <i>Kikkilä et al. (2002)</i>	—	Exchangeable copper concentration decreased with SS, GS, C + BC, C + WC.
Cow manure Compost from olive leaves/olive mill wastewater <i>Walker et al. (2004)</i>	2.7% dry compost 2.6% cow manure	Cow manure was effective in reducing bioavailability of metals as it increased the pH of soil helping in immobilising metals. Tissue concentrations of Pb, Zn, Fe and Mn were reduced.
Compost from olive husk (50%) Sewage sludge (25%) Vegetal waste (25%) <i>Castaldi et al. (2005)</i>	10%	87% reduction in Pb in aerial parts of the plant <i>Lupinus albus</i> . Zinc was 31% lower than the control sample in the aerial parts of the plant. The biomass above ground was increased by a factor of 3.6 after adding the amendment.
Paper mill sludge <i>Petrizzelli et al. (1998)</i>	30%	Decrease in heavy metal mobile fractions: Cu, Zn, Ni, Pb and Cd-35%, 42%, 30%, 51% and 38% respectively.
Dried municipal waste and biosolid compost. <i>Cao et al. (2003)</i>	5%	Due to an increase in water soluble arsenic and conversion of As (III) to As (V), mobilisation of arsenic was observed.
Biosolids <i>Rate et al. (2004)</i>	1.7%, 4.3%, 8.7%	As, Co, Cu, Pb and Cr uptake by the plant increased. With liming, metals in plant tissues were lower than unlimed soil. This was due to decrease in bioavailability of metals due to liming (increase in pH) or metal adsorption onto organic matter in biosolids.

Zeolitok az immobilizálásban (Gadepalle et al., 2007)

Table 2
Observations on metal immobilising capability of zeolites.

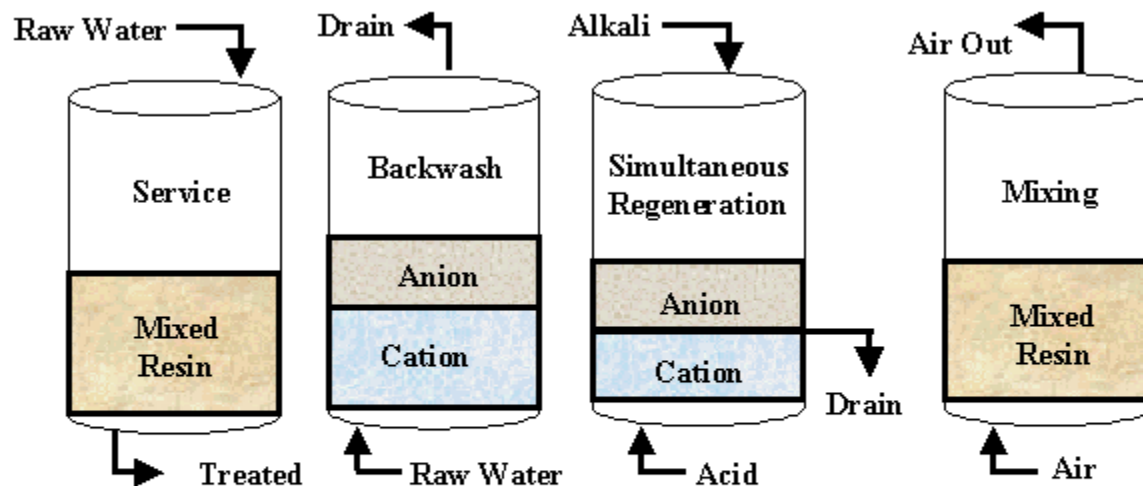
Immobilisation agent	Application rate	Observation
P, 4A and Y synthetic zeolite. <i>Edwards et al. (1999)</i>	0.5%, 1%, 5%	Reduction in mobile metal fraction between 42–70%. Reduced phytotoxicity.
Synthetic zeolite from flyash. <i>Lin et al. (1998)</i>	0.5%–16%	Cd concentration in the leachate soil sample was less than 0.05 mg/l. Higher zeolite to soil mixture with high pH favoured Cd stabilisation.
Clinoptilolite <i>Haidouti (1997)</i>	1–5%	Hg solubility reduction up to 58% in roots and 86% in shoots of alfalfa and ryegrass.
Synthetic zeolite 4A, 13X <i>Gworek (1992)</i>	1%	Reduction in Cd concentration in leaves of lettuce up to 86% compared to the control. Good plant growth.
Clinoptilolite <i>Moirou et al. (2001)</i>	0–10%	Solubility reductions were 38% for Pb, 33% for Zn, 32% for Cd using TCLP procedures. 55% for Pb, 74% for Zn and 46% for Cd with ETP test.
Fajusite and phillipsite <i>Shanbleh and Kharnsheh (1996)</i>	5–35%	Leaching of Pb reduced by 40–97%, Ni by 50%, and Cd by 60%.
Alfisol and clinoptilolite <i>Ponizovsky and Tsadilas (2003)</i>	1%	1% zeolite added retained 750 mg Pb kg ⁻¹ soil
Clinoptilolite <i>Zorpas et al. (2000)</i>	25–30%	Used for immobilising Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn from sewage sludge. 100% Cd, 28–45% Cu, 10–15% Cr, 41–47% Fe, 9–24% Mn, 50–55% Ni and Pb, 40–46% of Zn were retained by the zeolite (from metals bound in carbonate and exchangeable fractions).
13X type zeolite <i>Geebelen et al. (2002)</i>	0.5%	Lettuce was grown as bioindicator 71% decrease in extractable Pb was observed. Significant growth reduction in root and leaf area was observed.
Organo-zeolitic conditioner <i>Coppola et al. (2003)</i>	25%, 50%, 75%	The dry matter of wheat plant (shoot) was 2.7 g/pot was observed at no addition. With 25% addition it was 5 g/pot, at 50% there was a strong decrease in dry matter. Practically no growth was observed at 75% addition.
Clinoptilolite <i>Nishita et al. (1968)</i>	—	10% decrease in the yield of bean plant was observed with clinoptilolite.
Clinoptilolite <i>Stead (2002)</i>	5%, 10%, 20%	Rye grass and clover were grown in the pots showed long thin stems, yellow leaves and short root depth.

Ipari hulladékok az immobilizálásban (Gadepalle et al., 2007)

Table 3
Observations on metal immobilising capability of industrial waste-by products

Immobilisation agent	Application rate	Observation
Red mud <i>Brunoi et al. (2005)</i>	1% 10 g/l	Zn and Cd in excess of 99%; Ni, Co and Cu in excess of 94% and 80% of Mn were immobilised. 70% arsenic was removed as opposed to 35% with 2 g/l.
Red mud Zeolite Lime <i>Friesl et al. (2003)</i>	1% 2% 3%	Metal extractability due to red mud was 70% for Cd, 89% for Zn, 74% for Ni and plant uptake in the treatment was reduced by: 38–87% for Cd, 50–81% for Zn, 66–87% for Ni when compared to the control.
Red mud <i>Zhao et al. (2004)</i>	3% 5%	Complete grass cover observed on 5% treated pots. Decrease in metal concentration of Ni, Cu, Zn and Cd.
Water treatment sludges A and B (WTS-A&B) Red mud Red gypsum <i>Lombi et al. (2004)</i>	2%	WTS-A improved lettuce growth. WTS-B, red mud and red gypsum improved rye grass growth. Extractable copper concentration decreased by 84%.
Ferrous sulphate <i>Warren and Alloway (2003)</i>	0.5%	Vegetables grown for bioavailability test were spinach, beetroot, calabrese, cauliflower, lettuce, potato and radish. With 0.2% addition, arsenic bioavailability reduced by 22% in all except spinach.
Phosphogypsum Red gypsum Dolomitic residue <i>Illera et al. (2004)</i>	1%	Red gypsum and phosphogypsum showed 98% reduction of Pb from the metal spiked solution. Red gypsum showed a 9% decrease in copper and phosphogypsum showed less than 1% decrease in copper concentration from the solution. Cd concentration was decreased by 2.4% and 6.5% by phosphogypsum and red gypsum respectively.

Ioncsere (www.frtr.gov)



Principle of mixed-bed ion exchange: (a) Service period; (b) Backwash period
(c) Simultaneous Regeneration

Source: Chemical Engineer's Handbook, Perry and Chilton (5th Edition)

- Nagy lebegőanyag-tartalom eltömíti az ioncserélőt
- pH függő
- Oxidáló anyagok tönkreteszik a gyantát
- Kezelendő veszélyes hulladék keletkezik

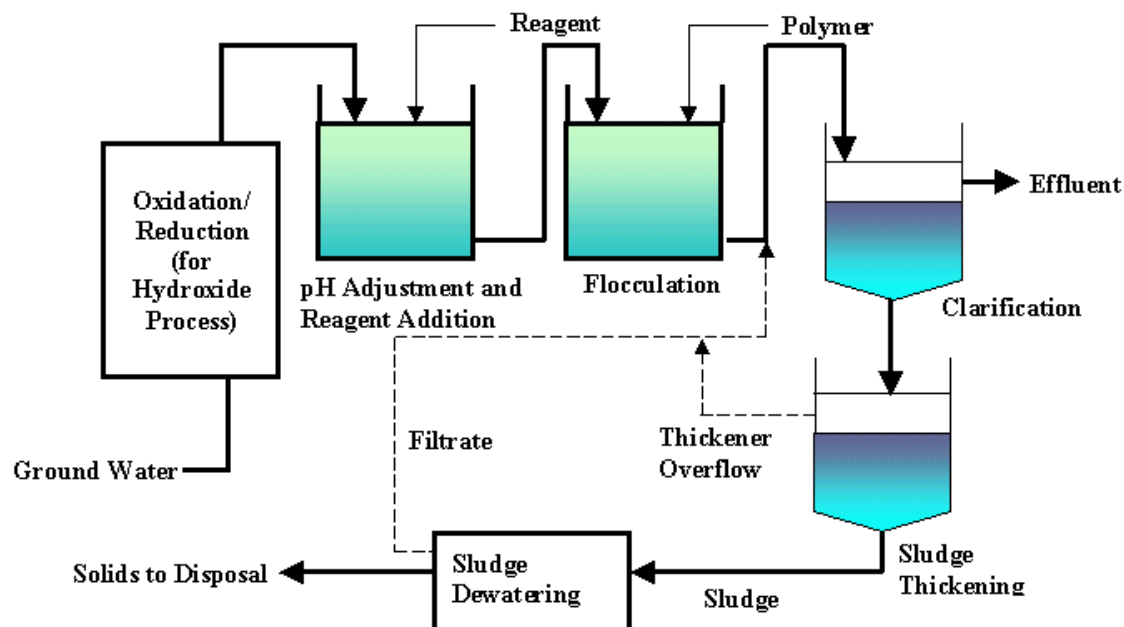


Table 4

pH range for removing heavy metals by precipitation from start of precipitation to point of redissolving

Precipitating Agent	High Effectiveness	Low Effectiveness
Digested Sludge	Cu, Pb, Zn, Cd	Ni
Precipitation with Fe salts	Ag, Cr, Pb, Cd, Hg, Sn	Mn, Co, Sb, Se
Precipitation with CaOH	Ag, Co, Cr, Pb, Ni, Cd	Sb, Se, As
Precipitation with Al salts	Ag, Be, Hg, Cr, Cd, Pb	Zn, Mn, Ni

Modified after Ref. 85.

Table 3

Effect of different precipitating agents on the elimination of heavy metals

Metal	pH at start of precipitation	pH at point of redissolving	Metal hydroxide solubility product
Fe	2.8	-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $9 \cdot 10^{-38}$
Al	4.3	8.3	$\text{Al}(\text{OH})_3$ $2 \cdot 10^{-32}$
Cr	5.8	9.2	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ $3 \cdot 10^{-28}$
Cu	5.8	-	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ $2 \cdot 10^{-19}$
Pb	6.5	-	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ $\sim 10^{-13}$
Zn	7.6	11.0	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ $4 \cdot 10^{-17}$
Ni	7.8	-	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ $6 \cdot 10^{-15}$
Cd	9.1	-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $1 \cdot 10^{-14}$

Modified after Ref. 84.

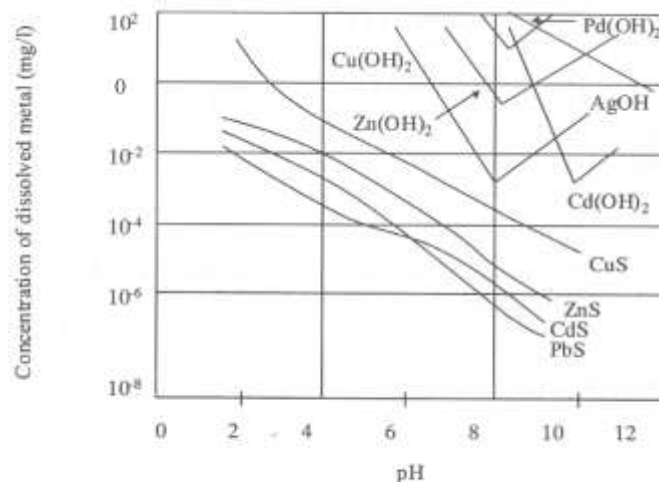


Fig. 16. Solubility of heavy metal hydroxides and sulphides.

Permeábilis reaktív falak (in Bradl 2005)

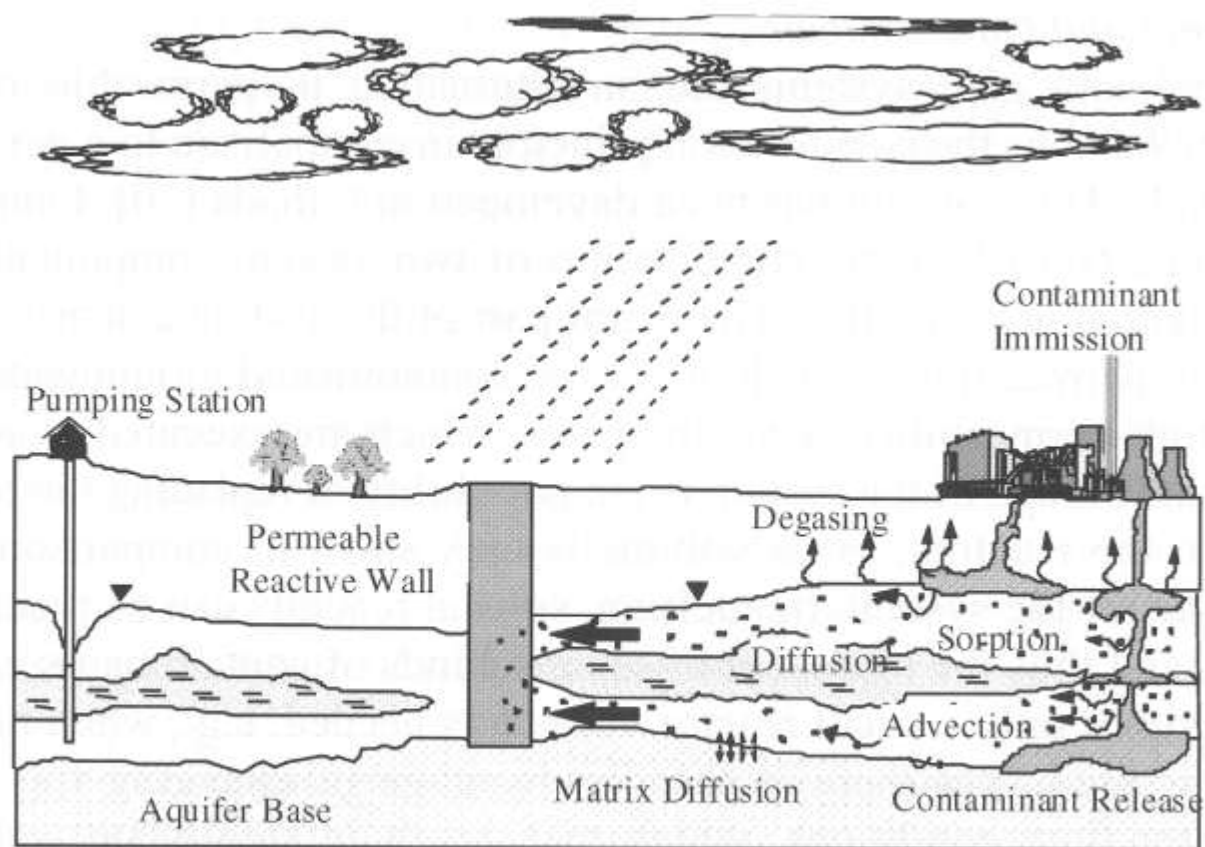


Fig. 5. Principle of a permeable reactive wall (redrawn after Ref. 42).

Permeábilis reaktív falak – tölcsér és kapu rendszerek (in Bradl 2005)

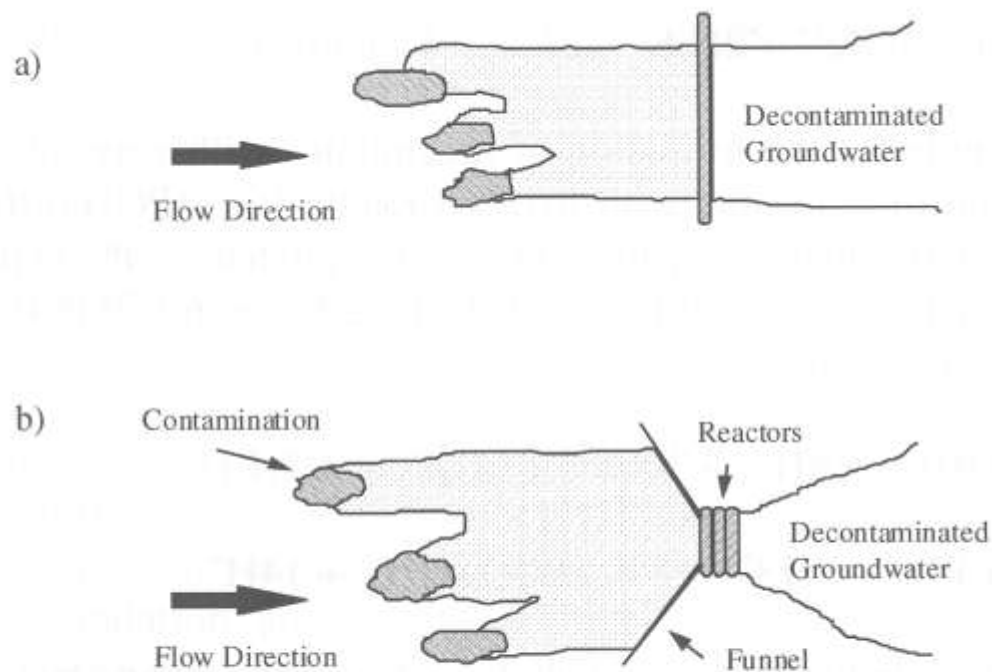
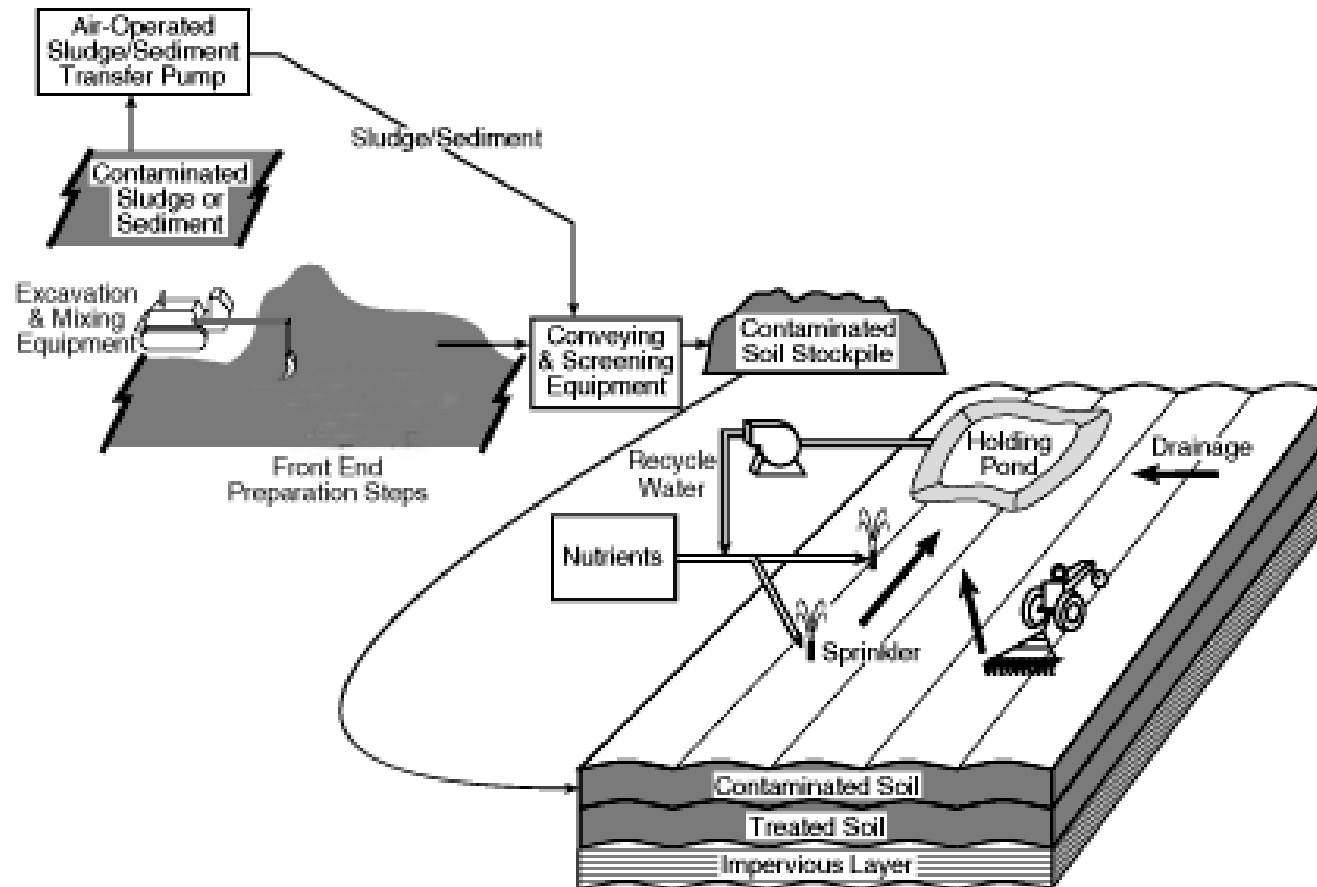


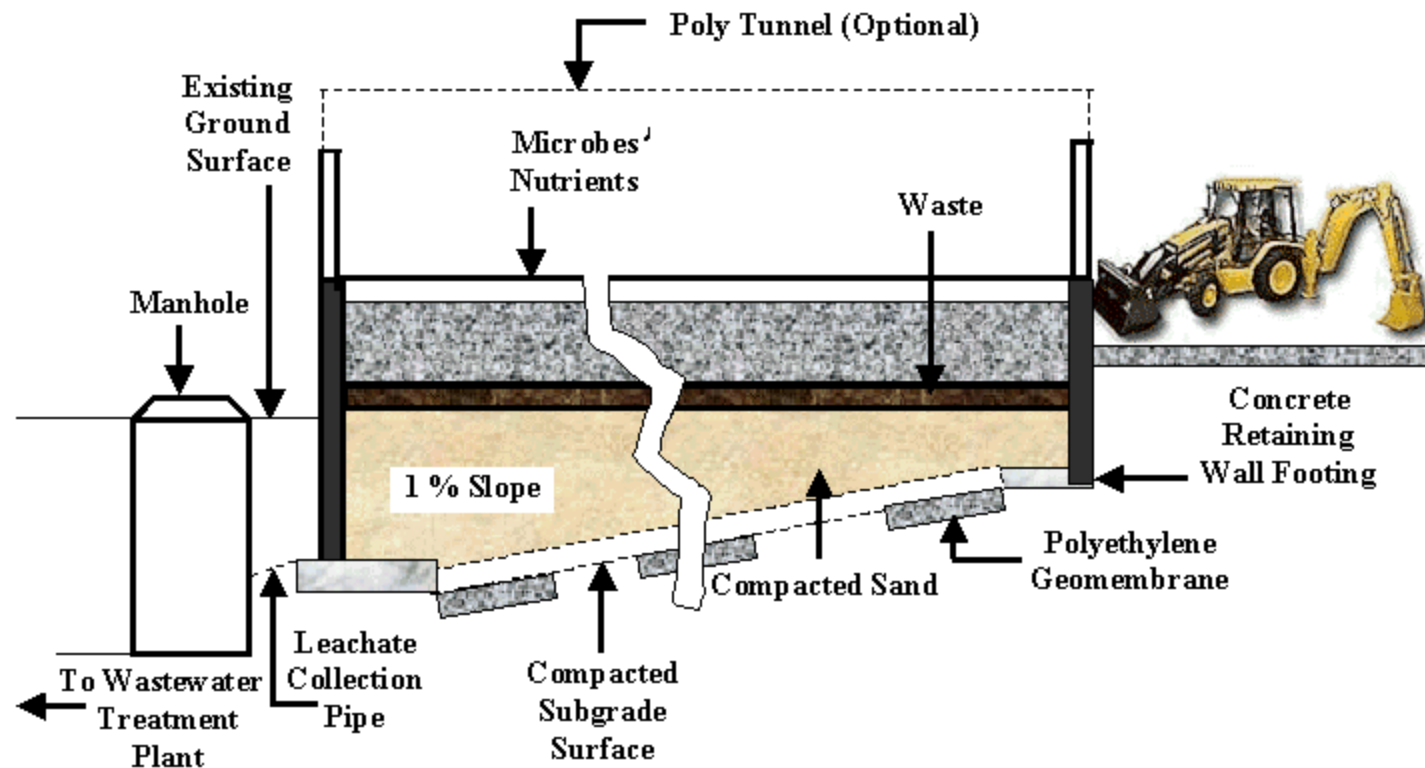
Fig. 7. Two principle arrangements used for PBR: (a) continuous permeable reactive wall and (b) funnel and gate system.

II. Nehézfém-szennyezések esetén csak bizonyos elemekre alkalmazható remediációs eljárások

Bioágyas remediáció (www.frtr.gov)

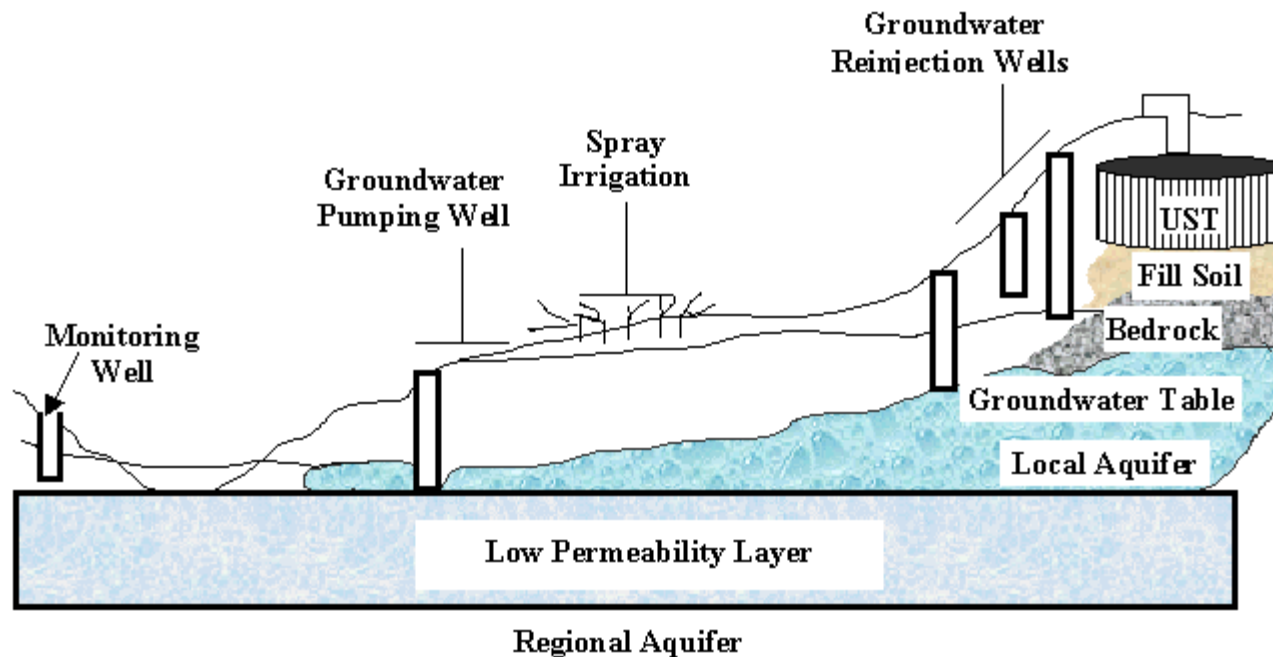


Agrotechnikai talajkezelés (www.frtr.gov)



- Nagy területigény
- Nehezen szabályozható
- Por elleni védekezés fontos
- Csurgalékvíz-elvezetés szükséges

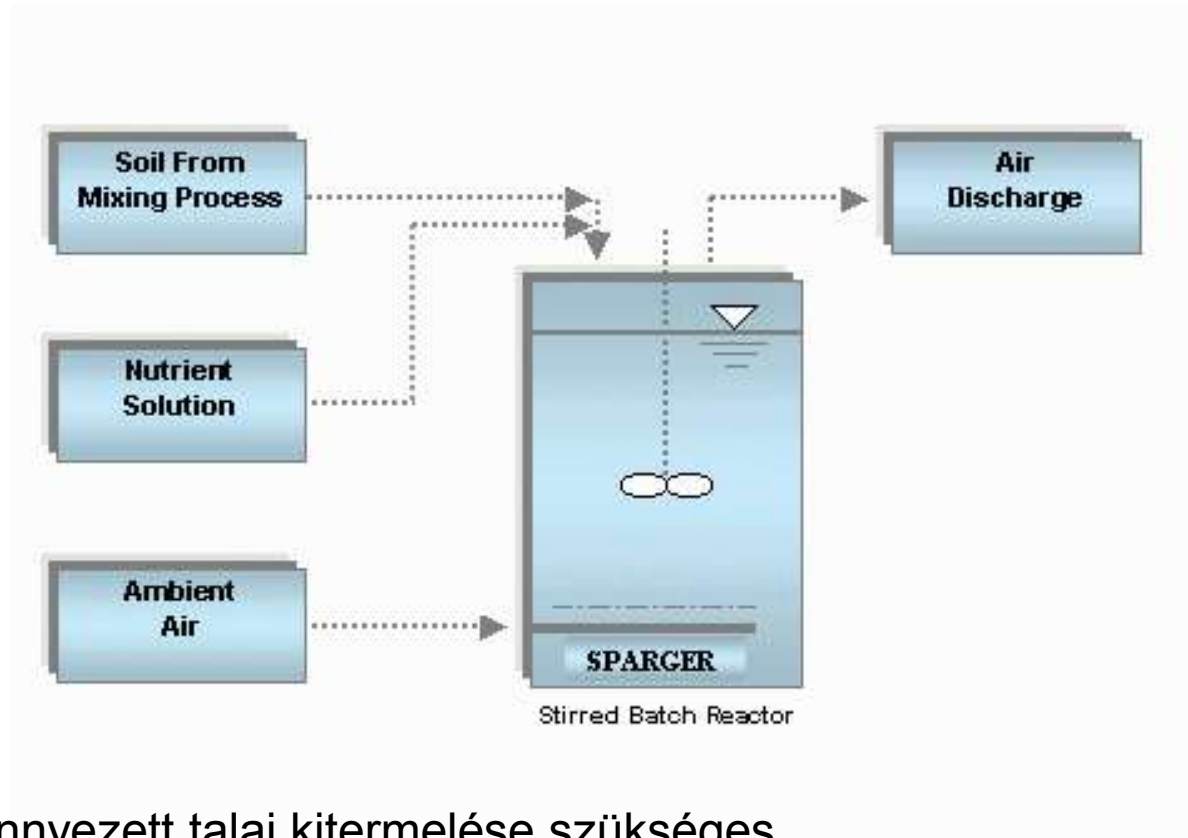
Intenzifikált bioremediáció (www.frtr.gov)



- A vizes oldatok cirkuláltatásával egyes szennyezők mobilitása nőhet
- Rétegzett, agyagos képződményeknél nem alkalmazható
- Nagy fémkoncentráció káros lehet a mikróbák számára
- A talajszerkezet és összetétel befolyásolja a mikróbák és a szennyezők kölcsönhatását

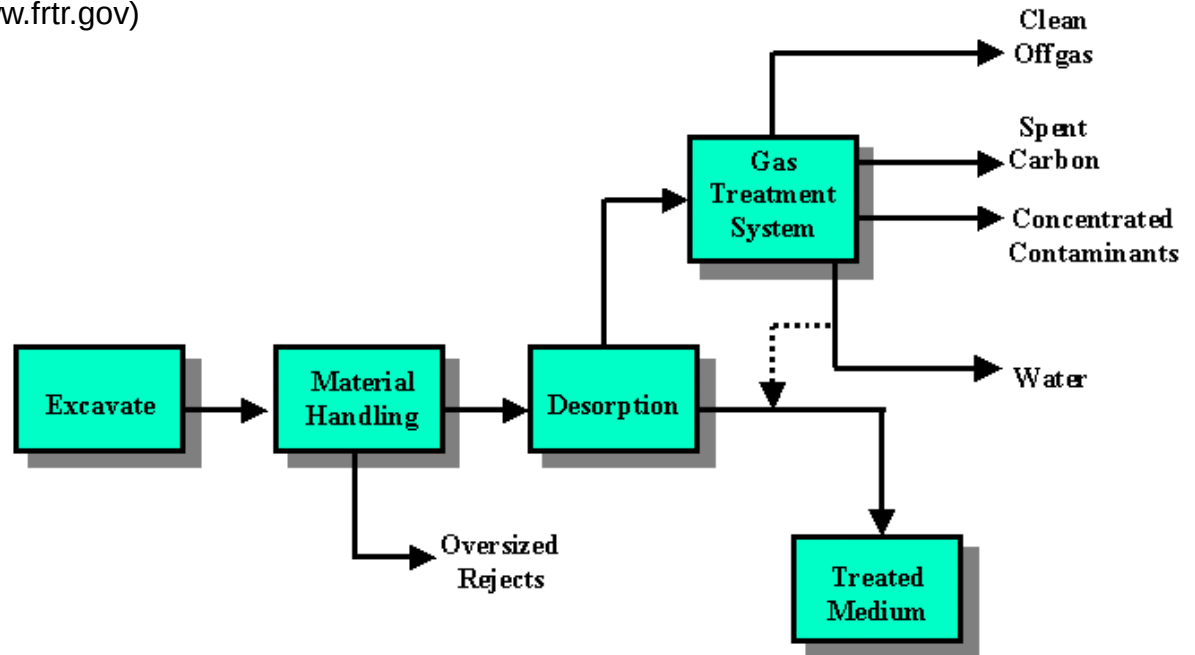
Iszapfázisú biológiai kezelés

(www.frtr.gov)



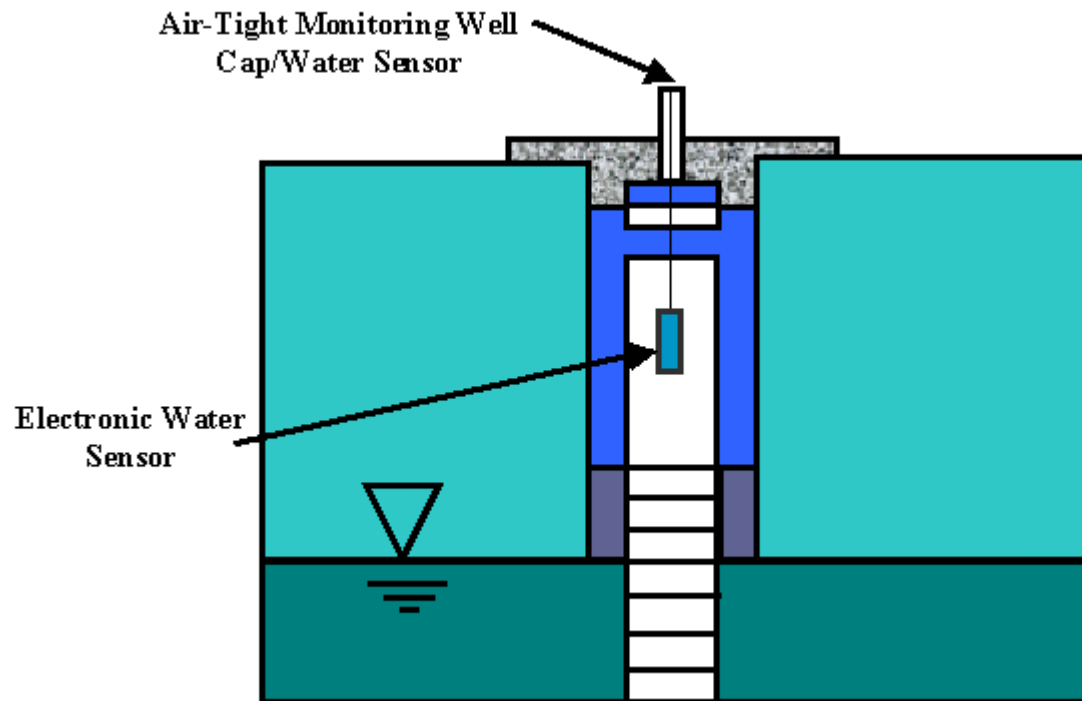
- Szennyezett talaj kitermelése szükséges
- Iszap kezelés utáni víztelenítése drága
- Mosóvíz utókezelése szükséges

Termikus deszorpció (www.frtr.gov)



- Csak illékony fémekre alkalmazható
- A talaj szemcseméret szerinti frakcionálása szükséges
- Nagy nedvességtartalom hátrány
- Maradék nehézfém további kezelést igényel

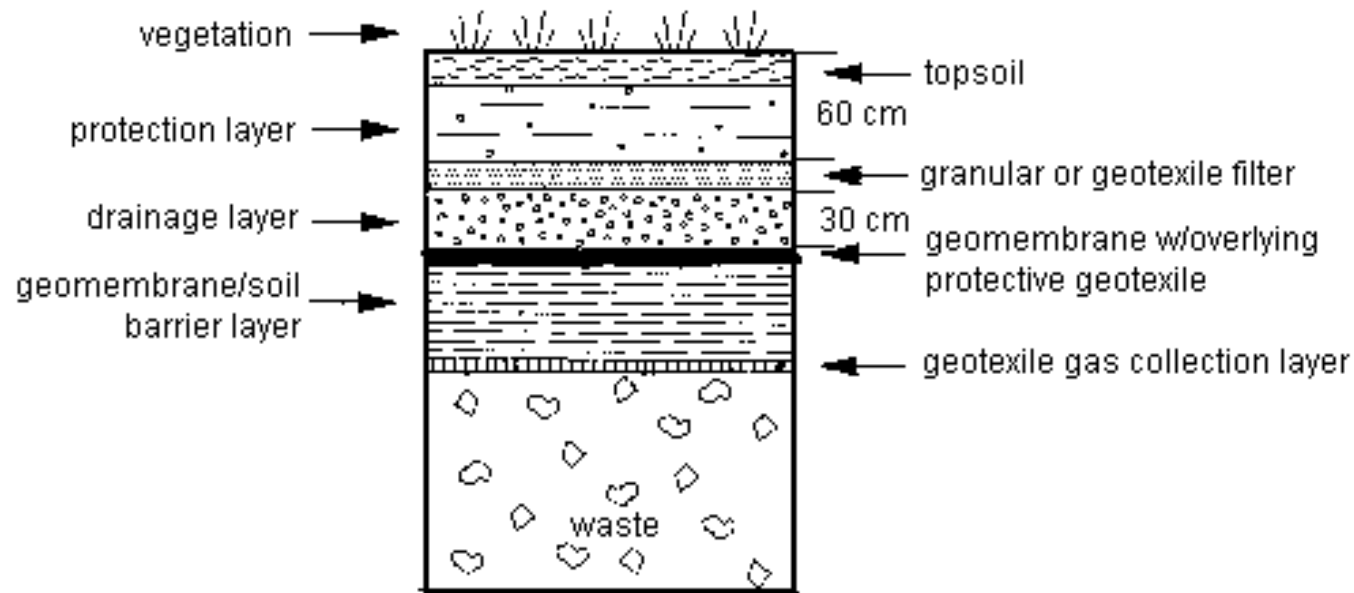
Természetes csökkenés (www.frtr.gov)



- Monitoring drága
- Felszín alatti vizek nem használhatók fel
- Egyes szennyezők eltávolítása szükséges lehet
- A fémek csak ideiglenesen válnak immobilissá

III. Nehézfém-szennyezések esetén korlátozottan alkalmazható remediációs eljárások

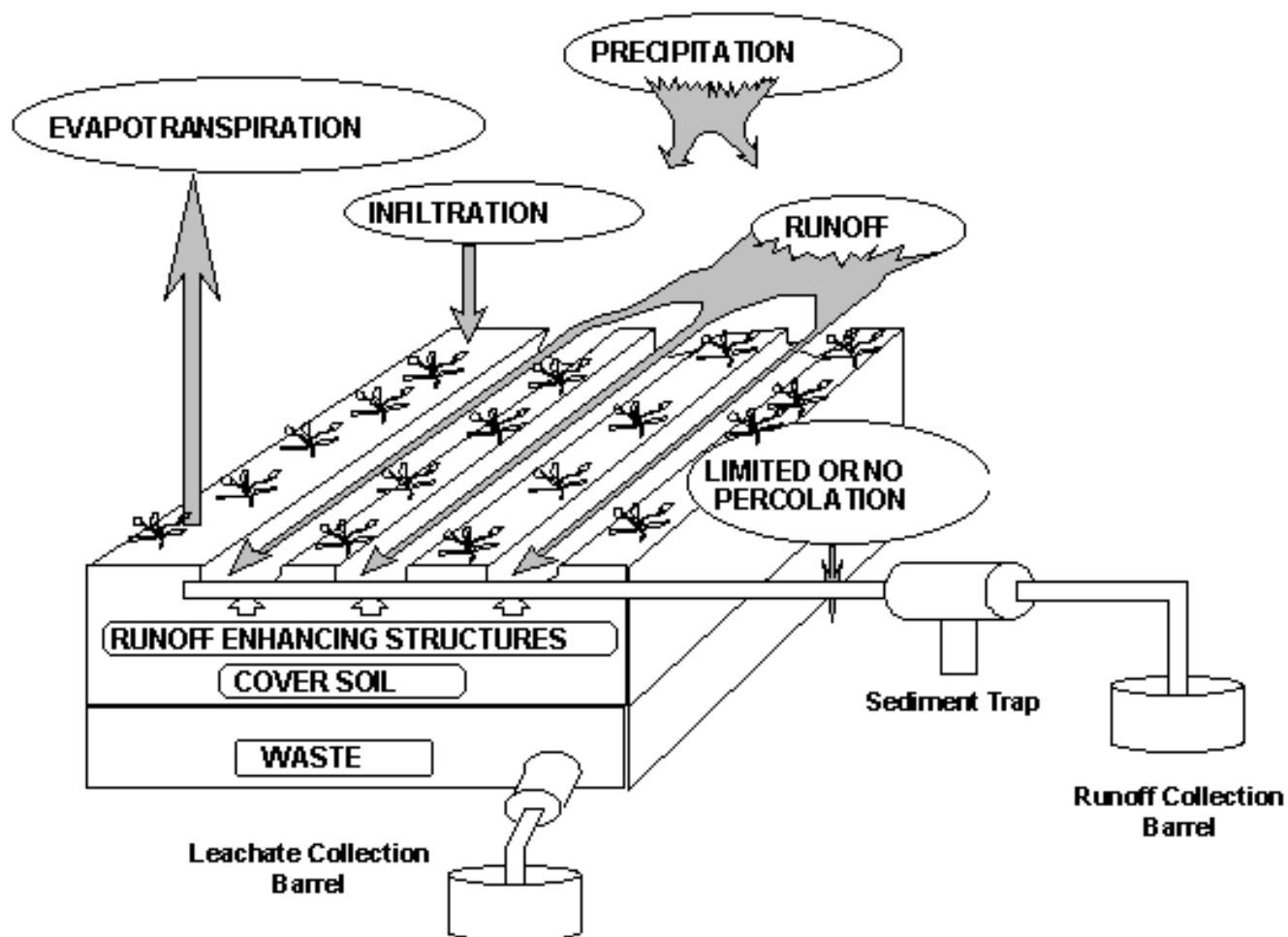
Felső lezárás (www.frtr.gov)



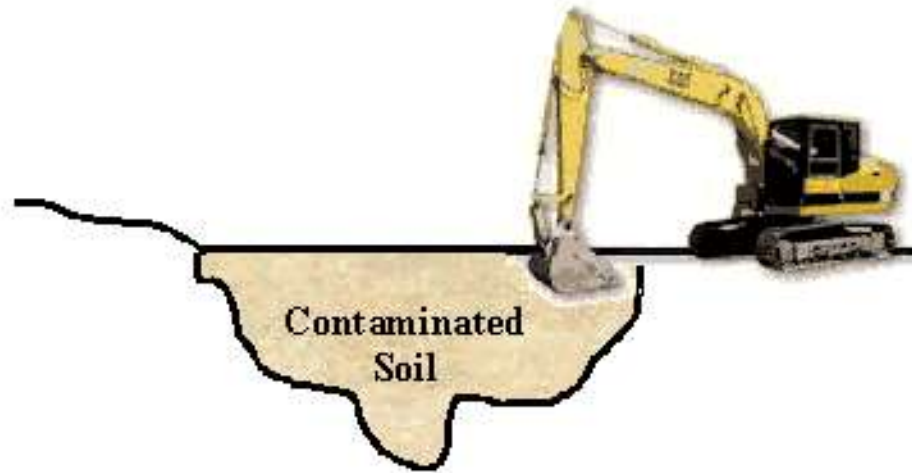
- Mélygyökerű növényzet megtelepedése kerülendő
- Területhasználat ne veszélyeztesse a lezárás épségét

Felső lezárás vízelvezetéssel és rekultivációval

(www.frtr.gov)



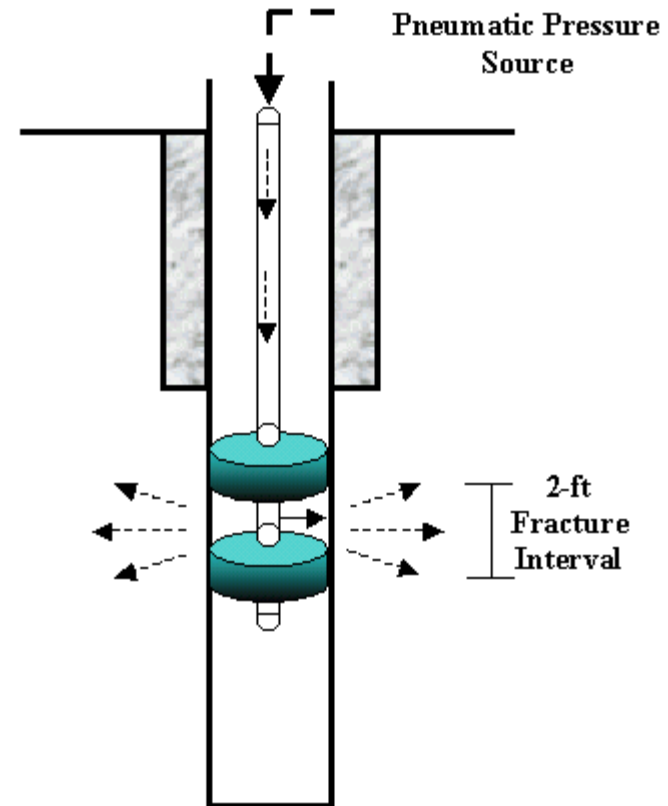
Talajcsere (www.frtr.gov)

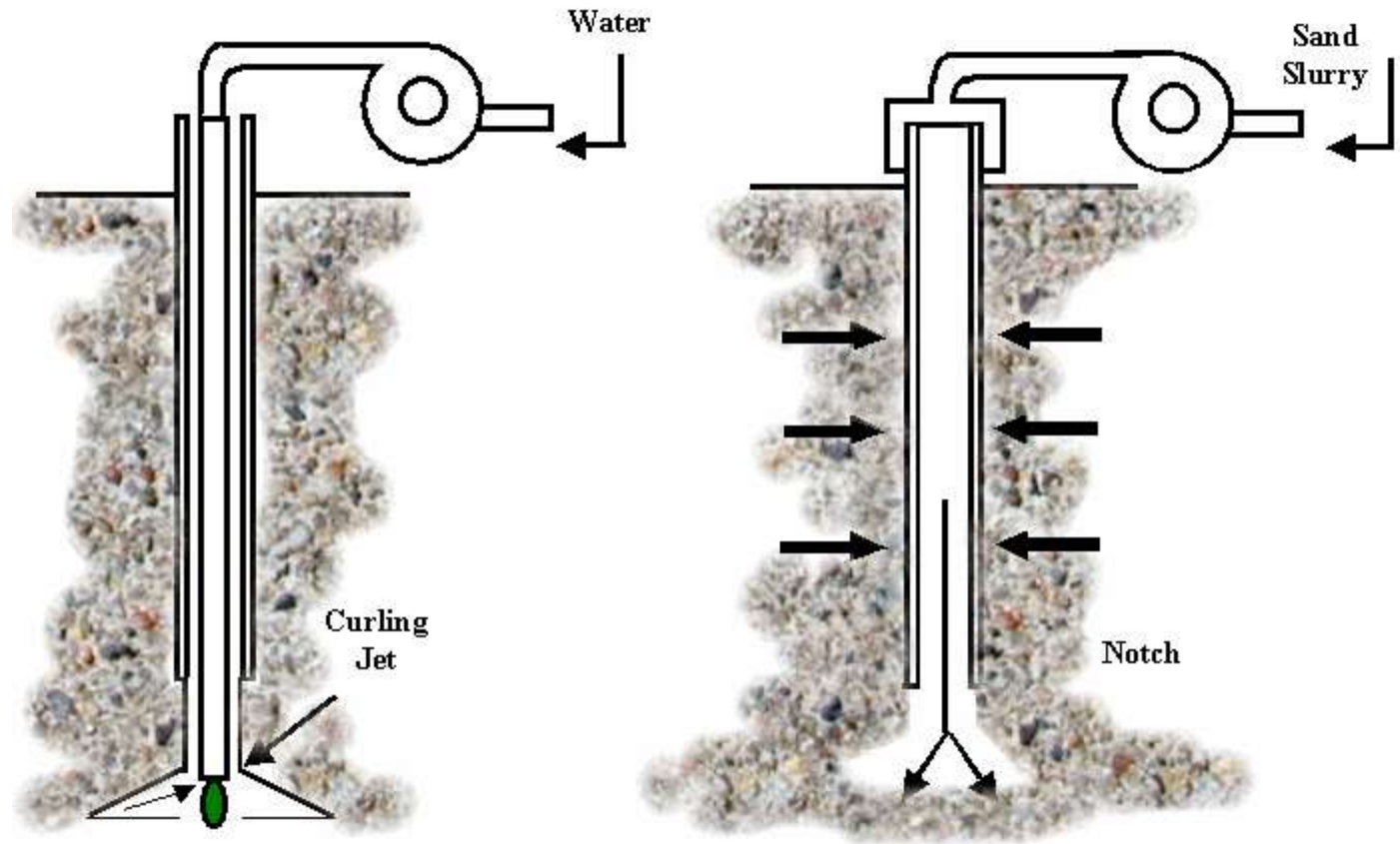


- Kitermelés során felszabaduló gázok problémát okozhatnak
- Külön lerakó szükséges
- A legközelebbi lerakóhely közel kell legyen
- A szennyezett talaj mennyisége, elhelyezkedése fontos
- A szennyezett talaj szállítási útvonala

Repesztéses fellazítás (www.frtr.gov)

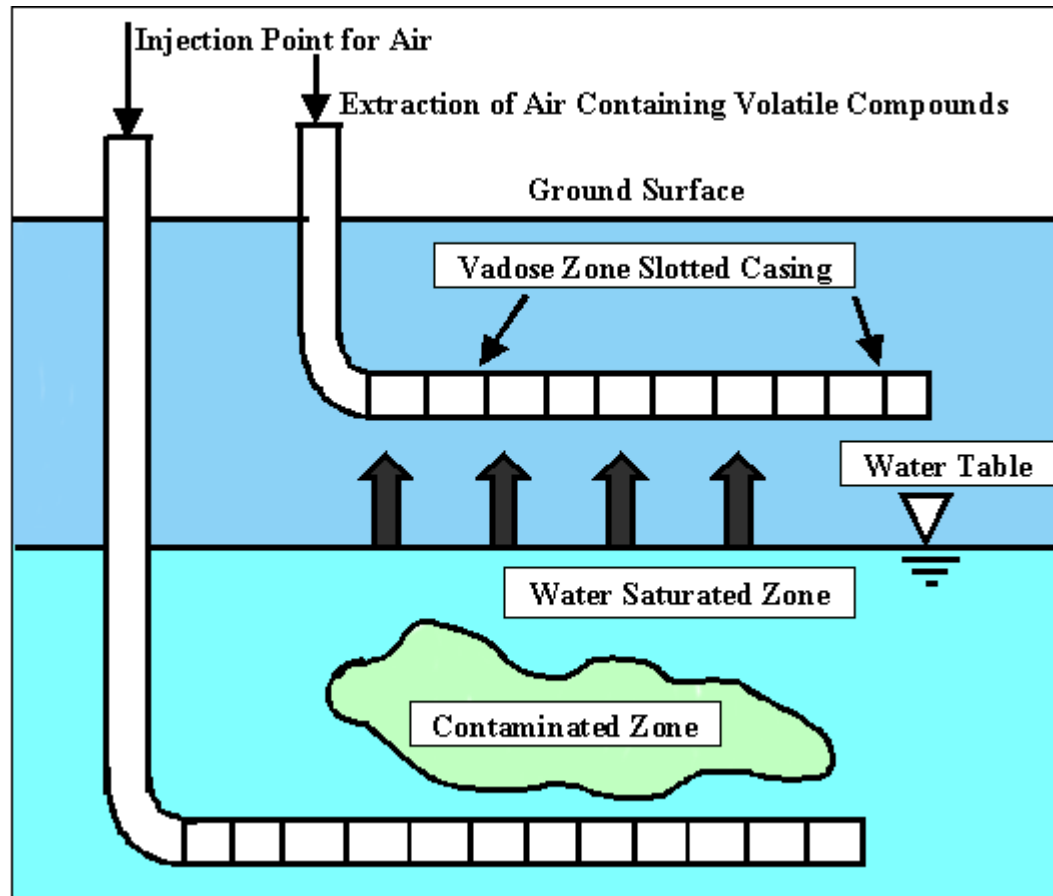
- Nem agyagos talajban a repedések bezáródhatnak
- A repedések nemkívánatos mozgásokat is előidézhhetnek
- Terület részletes feltárása szükséges





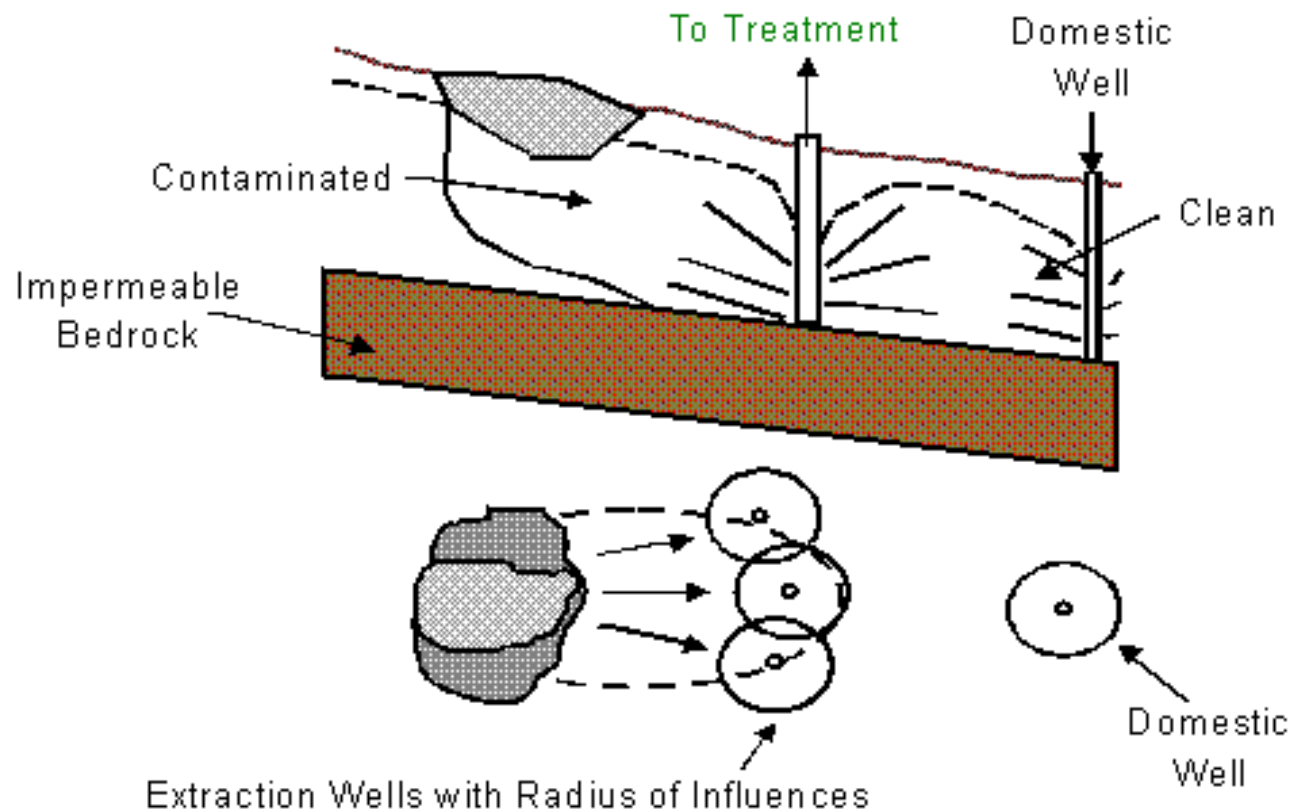
- Kemény kőzetben nem alkalmazható
- A szennyeződés nemkívánatos terjedése lehetséges
- A keletkezett repedések helyének és méretének ellenőrzése nem lehetséges
- Az üregek beomlásának veszélye fennáll

Irányított ferde fúrás (www.frtr.gov)



- Kútbeomlás lehetséges
- Költséges
- Speciális berendezések szükségesek, jelenleg maximum 15 m-es mélységig lehetséges

Talajvíz-kitermelés (www.frtr.gov)



- További tisztítást igényel
- Más technológiákkal kombinálni kell

Mélyszinti besajtolás (www.frtr.gov)

