

# **Nehézfémekkel szennyezett talaj remediációja bioszénnel**

**Cselovszki László**

**Tervezési feladat, BME, 2015.**

## **Szennyezett terület bemutatása:**

A szennyezett terület (fiktív) Debrecen és Hajdúszoboszló között található, az E573-as út mentén. Itt egy illegális hulladéklerakó helyezkedett el, amelyet már felszámoltak, viszont a talaj remediációjára még nem került sor. A terület 500 m<sup>2</sup> nagyságú (10 \*50 m), amely közvetlenül a termőterület és az úttest között helyezkedik el. Az esőzések következtében a hulladékokból jelentős mennyiségű nehézfém oldódott a talajba. A talaj remediációjára mindenféleképpen szükség van, hogy a szennyező anyagok ne jussanak el a termőtalajba, ezáltal a növényekbe.

Az illegális hulladéklerakóból jelentős mennyiségű kadmium (Cd), réz (Cu), ólom (Pb) és cink (Zn) került a talajba. Ezen szennyezőanyagok együttes jelenléte miatt jelenleg még nincs olyan hatékony eljárás (vagy csak kevés ilyen létezik), mellyel ezek egyidejű kezelése hatékonyan megtörténhet. Ezeket a nehézfémek mobilitásuk és biológiai hozzáférhetőségük miatt képesek a növények felvenni, és ezáltal képesek az emberi tápláléklánca bejutni, így potenciális egészségügyi kockázatot jelentenek, emellett az ökoszisztémára is káros hatással vannak.

A bioszén ezeket a nehézfémeket képes kicsapni (immobilis formába hozni) és/vagy megkötni, így a szennyezőanyagok a talajban maradnak oldhatatlan formában, emiatt a növények nem képesek felvenni őket, ezáltal minimalizálva a kockázatot, hogy belépjenek az emberi tápláléklánca. A bioszén további előnyös tulajdonsága, hogy mivel igen hosszú a bomlási ideje, ezért az adalékanyag hozzáadásának gyakorisága jelentős mértékben csökken.

## **Az alkalmazott bioszén:**

A remediációt megelőző kísérletben kétféle bioszenet vizsgáltunk. Az egyik rizsszalmából készült a másik pedig bambuszból. Ezen kívül a kísérlet során mindkét bioszénből kétféle méretet vizsgáltunk, egy finom (<0,25 mm) és egy durva (<1 mm) szemcseméretet. <sup>[1]</sup>

A bambuszból készült bioszén pirolízise 3 órán keresztül tartott, és 750 °C-on történt. A szalmából készült bioszén pirolízise fél órán keresztül tartott, és 500 °C volt az alkalmazott hőmérséklet. <sup>[1]</sup>

A különböző bioszenek különböző tulajdonságokkal rendelkeznek. Az általunk vizsgált mindkét féle bioszén magas szén és alacsony nitrogén tartalommal rendelkezett, de a bambuszból készült bioszénben a C/N aránya nagyobb volt. A rizsszalmából készült bioszén magasabb P, Si, K, Mg, Ca tartalommal rendelkezett, emellett a pH-ja is magasabb volt (0,5 pH egységgel), ezáltal kis mértékben lúgosabb volt a kémhatása. A bambuszból készült

bioszén magasabb szerves széntartalommal és sokkal nagyobb fajlagos felülettel rendelkezett. A remediálendő területről származó talajminták (soil), a bambusz (Bamboo) és a rizsszalma (Rice straw) részletes tulajdonságait az 1. ábra tartalmazza. <sup>[1]</sup>

Property	Soil	Bamboo biochar	Rice straw biochar
Sand (%)	51.5	-	-
Silt (%)	38.9	-	-
Clay (%)	9.6	-	-
Olsen-P (mg kg <sup>-1</sup> )	18	-	-
Total P (g kg <sup>-1</sup> )	-	2.3	2.6
Electrical conductivity (ds m <sup>-1</sup> )	0.02	0.08	0.18
pH (H <sub>2</sub> O)	5.7	9.5	10
Total C (g kg <sup>-1</sup> )	8.7	860	508
Total N (g kg <sup>-1</sup> )	2.5	4.5	16.6
Total H (g kg <sup>-1</sup> )	-	14.9	17.2
C <sub>org</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	8.7	839	470
C <sub>org</sub> /N	-	186	28
Atomic H/C <sub>org</sub>	-	0.21	0.44
Ash (%)	-	11.9	42.7
Cation exchange capacity (cmol kg <sup>-1</sup> )	5.3	15	45
Surface area (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	-	907.4	36.7
Alkalinity (cmol kg <sup>-1</sup> )	-	123	152
Total Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	1.4	Not detected	Not detected
Total Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	693	19	47
Total Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	527	Not detected	4.8
Total Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	1471	33	197

1. táblázat Talajminták, nád alapú bioszén és rizsszalma alapú bioszén tulajdonságai

## A kísérlet:

18 cm átmérőjű és 14 cm magas műanyag edényekbe 2 kg talajt, alapvető tápanyagokat (N, P, K,) és 1% vagy 5% bioszenet tettünk. Mindegyik kezelést 4-szer ismételtük. Minden edénybe 4 fém toleráns növényt ültettük (*Sedum plumbizincicola*). Ezt a növényfajt fitoextrakciós eljárásokban szokták alkalmazni, tehát tesztelésre (kockázatbecslésre) megfelelő, viszont fitostabilizációs alkalmazásra nem alkalmas. <sup>[2]</sup> A kísérlet alatt az átlagos hőmérséklet 26 °C volt, és hetente 2-4-szer kaptak öntözést a növények ioncserélt vízből. <sup>[1]</sup>

3 hónap után a földfelszín feletti biomasszát leszüreteltük, majd ioncserélt vízzel átmostuk, és 65 °C-on kiszárítottuk. A biomassza tömeg mérése után kémiai analízissel vizsgáltuk meg a bennük fellelhető nehézfémeket. A talajmintákat először levegőn kiszárítottuk, majd 2 mm-es szitával eltávolítottuk a gyökereket, majd a talajmintákban is kémiai analízissel határoztuk meg az általuk tartalmazott komponenseket, pl. a pH-t, nehézfém tartalmat. A nehézfém tartalom meghatározás az úgynevezett USEPA Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) method 1311 szerint történt. Ez alapján a talajmintákat (1 g) először 20 ml tömény ecetsavval 18 órán keresztül 30 rpm-en kevertük, majd a mintákat lecentrifugáltuk. Ezután a felülúszót szűrőpapíron átszűrtük, majd a szűrletet ICP-OES készülék segítségével mértük. <sup>[1]</sup>

## Eredmények:

### pH:

A bioszén talajba keverésének hatására az összes esetben megnőtt a talajminták pH-ja a kontrollhoz képest, viszont az eredmények azt mutatják, hogy legnagyobb pH növekedés a finom méretű 5%-ban bekevert rizsszalmából készült bioszénél volt tapasztalható, ekkor a pH körülbelül 5-ről 6,5-re emelkedett. Ez nekünk azért jó, mert ha a talaj pH-ja növekszik, akkor a nehézfém adszorpció és kicsapás is növekszik, ezáltal csökken a biológiai hozzáférhetőség. Amikor a pH növekszik, akkor a kadmium  $\text{CdCO}_3$ , a réz  $\text{Cu(OH)}_2$ , az ólom pedig  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  csapadékot alkot, továbbá az immobilizált nehézfémek a bioszén felületén adszorbeálódnak.<sup>[1]</sup> Savas körülmények között a cink  $\text{ZnPO}_4$  csapadékot képes alkotni a bioszén hatására.<sup>[3]</sup>

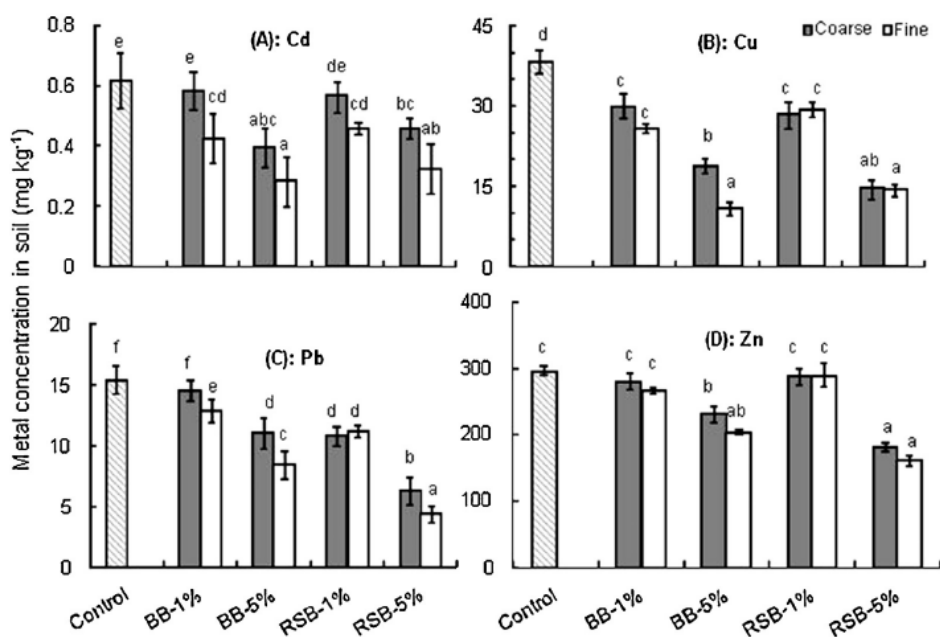
### Növények szárazanyagtartalma:

A kísérletben a növények szárazanyagtartalma mindenhol több volt a kontrollhoz képest, kivéve a durva méretű bambusz alapú bioszén bekeverése esetén. A rizsszalma alapú bioszén esetén 43%-kal több volt a keletkezett növényi szárazanyag, mint a kontroll esetében, ez volt a legjobb eredmény a kísérlet során. Fontos megemlíteni, hogy a rizsszalma alapú bioszén hatása a szárazanyagra független volt a bioszén méretétől és a bekeverés százalékától. A bambusz alapú bioszén esetén csupán a finom szemcseméretű bioszén bekeverésénél volt növényi szárazanyag-tartalom növekedés. A durva méretű bambusz alapú bioszén bekeverése esetén nem volt tapasztalható szárazanyag-tartalom növekedés.<sup>[1]</sup>

### Talaj nehézfém-tartalma:

Az eredmények alapján az 5%-os bioszén bekeverés szignifikánsan csökkentette a hozzáférhető Cu, Cd és az Pb mennyiségét, emellett a szalma alapú bioszén és a finom méret volt a hatásosabb. A talajok Zn tartalma 5%-os bekeverés esetén mindkét féle bioszén esetén szignifikánsan csökkent, itt is a rizsszalma alapú bioszén tűnt a hatásosabbnak, de nem volt szignifikáns különbség az eltérő szemcseméretű frakciók között. A bambusz alapú bioszén adszorpciós képessége nagyobb, a nagyobb fajlagos felület miatt.<sup>[1]</sup>

Összefoglalható, hogy a talajban történő hozzáférhető nehézfém mennyiség csökkenés függ: a bioszén alapanyagától, a pirolízis körülményeitől, a talajhoz történő hozzáadási rátától, és a bioszén szemcseméretétől. A talaj hozzáférhető nehézfém-tartalmát a kezelések után a 2. ábra mutatja.<sup>[1]</sup>



I. ábra Bioszén kezelések hatása a talaj hozzáférhető nehézfém tartalmára. BB: bambusz alapú, RSB: rizsszalma alapú

### Növények nehézfém tartalma:

A növények Cd tartalma mindkét féle bioszén alkalmazása esetén szignifikánsan csökkent, 20-49% között. Ez a csökkenés a finom szemcseméretű bioszén esetén volt megfigyelhető, és független volt a bekeverési aránytól. A Cu és a Pb mennyisége is csökkent a növényekben, a legjobban az 5%-os rizsszalma alapú bioszén bekeverése esetén. Réz esetében körülbelül 40-50%-os volt a csökkenés, az ólom esetében pedig 70-80%-os. A finom szemcseméret a Zn esetében jobbnak mutatkozott, ugyanis finom méret esetén 27%-os volt a Zn tartalom csökkenés, míg durva méretű bioszén esetén csak 13%. Ezek az eredmények mindkét féle bioszén esetén hasonlóak voltak, és a bekeverési aránytól függetlenek voltak. <sup>[1]</sup>

### Kísérleti eredmények összefoglalása:

A szennyezett talaj mobilis/hozzáférhető nehézfém tartalmának az *in situ* módon történő csökkentésre alkalmas bioszén bekeverése. Magyarországon a kísérletben alkalmazott rizsszalma és nád bioszén alapanyagaként történő alkalmazása helyett célszerű a rizset búzával a bambuszt pedig náddal helyettesíteni, mivel ezek nagyobb mennyiségben állnak rendelkezésre az országban. Emellett azért is ezekkel, mivel e növények tulajdonságai hasonlítanak egymásra. Ajánlott 50-50%-os búzaszalma-nád alapú bioszén keveréket alkalmazni, mivel a búzaszalma alapú bioszén pH növelő hatása jobban csapadékba viszi a nehézfémeket, míg a nád alapú bioszén nagyobb fajlagos felülete miatt jobban adszorbeálja azokat. A kísérleti eredmények emellett arra is rámutattak, hogy a minél nagyobb bekeverési ráta alkalmazása hatásosabbnak bizonyult, emiatt célszerű 5%-os bekeverést alkalmazni. A kísérletek alapján a finom szemcseméret (<0,25 mm) jobbnak bizonyult a durvánál (<1 mm), ezért finom méretet célszerű alkalmazni.

## A szennyezett terület remediációja:

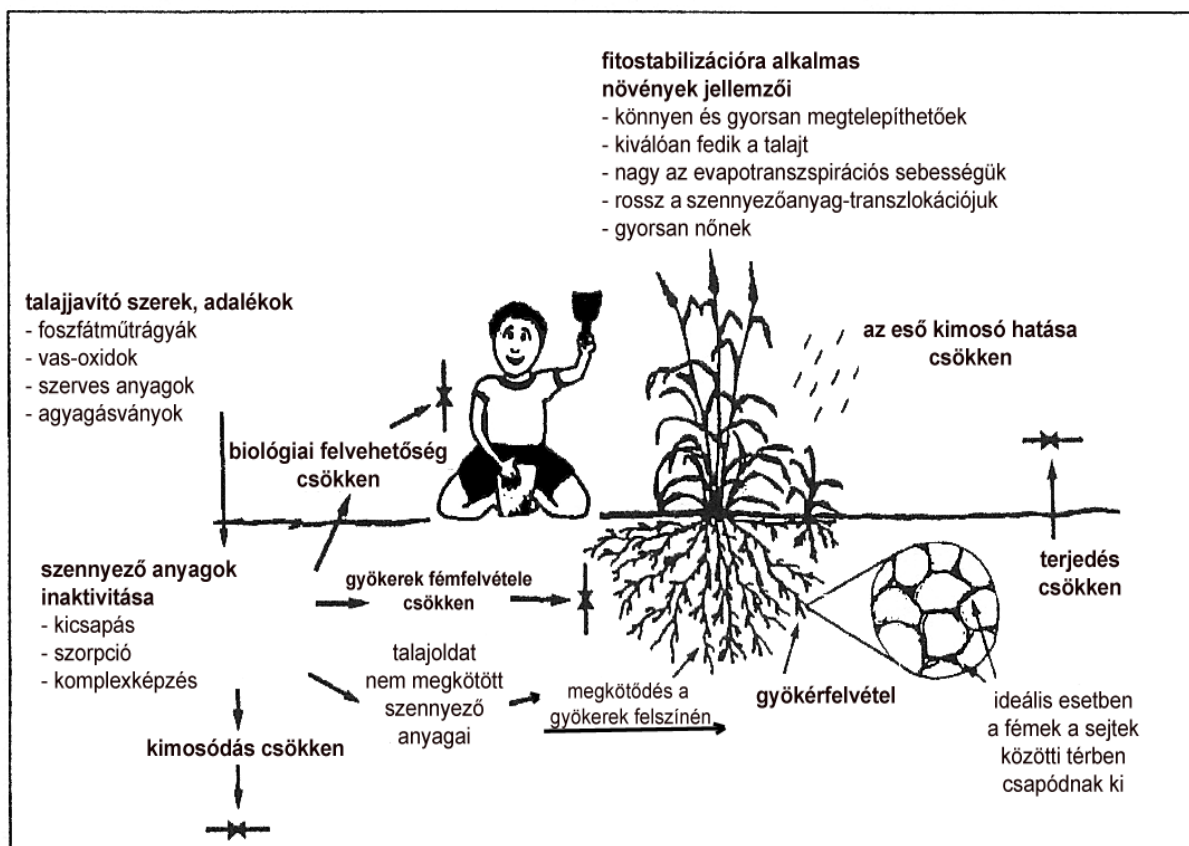
A terület talajába 50% búzaszalma alapú és 50% nád alapú, finom méretű (<0,25 mm) és 5%-os arányban történő bioszén bekeverésére ajánlott. A bekeveréshez szükséges gépek, eszközök: egy traktor és egy függesztett mélylazító. A bekeverést az előzetes mintavételek alapján 60 cm mélységig szükséges véghez vinni, ugyanis eddig jutottak le a szennyező anyagok. A tökéletes talaj- bioszén elkeveredés eléréséhez célszerű kétszer végigmenni a területen a lazítóval, ehhez valószínűleg 2 nap szükséges. A szükséges bioszén mennyiség:

$$0,6 \text{ m} * 10 \text{ m} * 50 \text{ m} = 300 \text{ m}^3$$

$$300 \text{ m}^3 * 0,05 (5\%) = 15 \text{ m}^3$$

$$15 \text{ 000 000 cm}^3 * 1,6 \text{ g/cm}^3 = 24 \text{ 000 000 g} = 24 \text{ t}$$

A bioszén bekeverése után a szennyezőanyag tovaterjedésének a megállítására fitostabilizációt lehet alkalmazni. Így a technológia kémiai stabilizációval/immobilizációval kombinált fitostabilizáció lesz. Erre alkalmas megoldás energiatüzelő biomassza előállítása, mely egy környezetbarát alternatívája lenne a remediált terület későbbi alkalmazásának. [8]



2. ábra Talajjavítás lehetőségei (Berti és Cunningham, 2000)

## Költségbecslés:

	Költségek
Traktor bérlés	30 000 Ft
Üzemanyag	80 000 Ft [4]
Mélylazító bérlése	15 000 Ft
Munkások bére (5 munkás/2 nap)	50 000 Ft
Bioszén	4 320 000 Ft [5]
Bioszén szállítás	10 000 Ft
Energiafűvel kapcs. költs.	90 000 Ft [9]
Monitoring költsége	100 000 Ft
Összköltség	4 705 000 Ft

Green remediation: Az alkalmazott technológiát költségesebb eljárásokkal akár tovább is lehet „zöldíteni”. A szállítás történhet teherautó helyett vonattal. A gépekben használt hagyományos gázolajat biomasszából készült bioüzemanyaggal lehet helyettesíteni. Emellett a technológiához használt energiát biztosítani lehet megújuló energiaforrásokból, pl.: szélenergia, napenergia.

## Monitoring:

A monitoringot a beavatkozás után először 3 hónappal, majd pedig évente kell elvégezni 5 éven keresztül. Ha az eredmények nem javulnak, esetleg javulás után nem stagnálnak, hanem romlanak, akkor a beavatkozást meg kell ismételni. A talajmintákat laborba kell szállítani, majd savas extrakcióval kell vizsgálni. Erre alkalmas módszer lehet a kísérletnél bemutatott TCLP eljárás.

## Várható eredmények - anyagmérleg:

A kísérletek alapján a várható eredmények a következők lesznek:

Nehézfémek	Eredeti mobilis mennyiség a talajban (mg/kg)	Várható csökkenés hozzáférhető fémmennyiségben %-os a	Várható mobilis mennyiség (mg/kg)
Cd	0,6	50	0,3
Cu	40	70	28
Pb	15	55	8,25
Zn	300	60	180

## Kockázatbecslés és kockázatsökkentés

Magyarországon a vizsgált szennyezőanyagokra a jelenleg hatályban lévő talajra vonatkozó határértékeket az alábbi táblázat tartalmazza: <sup>[10]</sup>

Komponens	Határérték földtani közegre (mg/kg)
Cu	75
Zn	200
Cd	1
Pb	100

A kockázat/veszély mértékét a kezelés előtti állapot esetében a következő táblázat tartalmazza  $RQ = PEC/PNEC$ :

Kockázatbecslés:

Komponens	PEC (mg/kg)*	PNEC (mg/kg)**	RQ	Veszély
Cu	40	75	0,53	enyhe
Zn	300	200	1,5	nagy
Cd	0,6	1	0,6	enyhe
Pb	15	100	0,15	enyhe

\* TCLP kivonás alapján a talajra vonatkozó mobilis (savasan extrahálható) mennyiség

\*\* Határérték földtani közegre

Konzervatív (pesszimista) kockázatbecslés:

Komponens	PEC ( $\mu\text{g/l}$ )*	PNEC ( $\mu\text{g/l}$ )**	RQ	Veszély
Cu	2000	200	10	nagy
Zn	15000	200	75	nagyon nagy
Cd	30	5	6	nagy
Pb	750	10	75	nagyon nagy

\*TCLP (1:20 arányú) kivonás alapján számított mennyiség, amely a felszín alatti vízbe kerülhet

\*\* Határérték felszín alatti vízre

A kezelés utáni kockázatbecslési adatokat pedig az alábbi táblázat tartalmazza:

Komponens	PEC (mg/kg)	PNEC (mg/kg)	RQ	Veszély
Cu	28	75	0,37	enyhe
Zn	180	200	0,9	enyhe
Cd	0,3	1	0,3	enyhe
Pb	8,25	100	0,0825	kicsi

Komponens	PEC (µg/l)	PNEC (µg/l)	RQ	Veszély
Cu	1400	200	7	nagy
Zn	9000	200	45	nagyon nagy
Cd	15	5	3	nagy
Pb	413	10	41	nagyon nagy

A fenti táblázatból látható, hogy a kezelés sikeres volt, ugyanis az összes komponens esetében sikerült a talajban lévő mobilis koncentrációt a határérték alá szorítani, bár a kezelés előtt is csak a Zn haladta meg az összes fémtartalomra vonatkozó talaj határértéket. Ha pesszimista kockázatbecslést végzünk, akkor a kezelés előtt és után is jelentősen meghaladja a mért mobilis fémtartalom a felszín alatti vizekre vonatkozó határértéket. Ugyanakkor azt figyelembe kell venni, hogy az eredmények savas, azaz a víznél erősebb extrahálószerre vonatkoznak.

## SWOT <sup>[6][7]</sup>

### S: Erősségek

- hulladékból/melléktermékből készült melléktermék/adalékanyag
- a talajhoz történő hozzáadása a pH-t növeli, ezáltal a nehézfémek hozzáférhető koncentrációja csökken, de savanyú talajok egyéb fizikai-kémiai tulajdonságait is javítja ezáltal
- pozitív hatással van a növények növekedésére
- alkalmas egyaránt a nehézfémek adszorbeálására és csapadékba vitelére is
- a bioszén élettartam (bomlási ideje) hosszú, tehát a nehézfémek hosszú távú megkötésére képes
- nincs üzemeltetési költség
- innovatív, környezetbarát technológia
- nagy területre kiterjedő fémszennyezettség esetén is jól alkalmazható

### W: Gyengeségek

- nem minden fémet immobilizál ugyanolyan hatékonysággal, lúgos pH-n mobilis fémekre feltehetően nem alkalmas
- hatékonysága függhet az alapanyagtól, a pirolízis hőmtől, hosszától
- előkísérleteket igényel az adalékanyag megfelelő arányú alkalmazása miatt az adott szennyezettségre és talajtípusra



## **O: Lehetőségek**

- könnyen kombinálható más technológiákkal pl.: fitostabilizáció, vagy más adalékanyagokkal (pl.: műtrágyával)
- kevésbé szennyezett területekre széleskörűen kiterjeszhető
- más típusú fémek immobilizációjára is alkalmas lehet
- lehetőséget rejt szerves és szervetlen szennyezőanyagokkal szennyezett talaj remediációjára
- a fémek immobilizációja mellett a talajok egyéb fizikai-kémiai-biológiai tulajdonságaira is pozitív hatással lehet

## **T: Veszélyek:**

- mivel bizonyos fémeket csak kismértékben tud immobilizálni, ezért ezek a fémek, ha kijutnak a szennyezett területről, akkor kockázatot jelentenek az ökoszisztémára és az emberre egyaránt
- lúgos pH-n mobilis fémek mobilitását növelheti
- csökkentheti a talaj porozitását és hozzáférhető makrotápanyag tartalmát

## **Irodalomjegyzék:**

[1] Kouping Lu, Xing Yang, Jiajia Shen, Brett Robinson, Huagang Huang, Dan Liu, Nanthi Bolan, Jianchuan Pei, Hailong Wang; 2014; Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd,Cu, Pb and Zn to Sedum plumbizincicola; Agriculture, Ecosystems and Environment; 191; 124-132

[2] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23890964>

[3] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24228903>

[4] [http://www.erdeszetiilapok.hu/?page=arch\\_view&id=17446](http://www.erdeszetiilapok.hu/?page=arch_view&id=17446)

[5]

<http://enfo.agt.bme.hu/drupal/sites/default/files/A%20biosz%C3%A9n%20fizikai%20tulajdons%C3%A1gai.pdf>

[6]

[http://mokkka.hu/db1/rec\\_list.php?db\\_type=mysql&lang=hun&sheet\\_type=37&datasheet\\_id=1700&sorszam=1700&order=sheet\\_id&sheet\\_type\\_filter=0&sheet\\_lang\\_filter=HU&alluser\\_filter=](http://mokkka.hu/db1/rec_list.php?db_type=mysql&lang=hun&sheet_type=37&datasheet_id=1700&sorszam=1700&order=sheet_id&sheet_type_filter=0&sheet_lang_filter=HU&alluser_filter=)

[7]

[http://mokkka.hu/db1/rec\\_list.php?db\\_type=mysql&lang=hun&sheet\\_type=37&datasheet\\_id=1659&sorszam=1659&order=sorszam&sheet\\_type\\_filter=0&sheet\\_lang\\_filter=HU&alluser\\_filter=](http://mokkka.hu/db1/rec_list.php?db_type=mysql&lang=hun&sheet_type=37&datasheet_id=1659&sorszam=1659&order=sorszam&sheet_type_filter=0&sheet_lang_filter=HU&alluser_filter=)

[8]

[http://enfo.hu/mokka/db2/glossary.php?lang=hu&show\\_hun=on&show\\_en=on&search\\_type=term&pattern=fitostabiliz%E1ci%F3](http://enfo.hu/mokka/db2/glossary.php?lang=hu&show_hun=on&show_en=on&search_type=term&pattern=fitostabiliz%E1ci%F3)

[9] <http://energiafu.atw.hu/>

[10] <http://www.chemonet.hu/hun/olvaso/geokem/hatarertek.html>