

Terresztris ökológia Simon Edina 2012. szeptember 25.

Nehézfém szennyezések forrásai és ezek környezeti hatásai

Szennyezések I.

Térben és időben elkülöníthetők:

- 1) felszíni lefolyás során a szennyezőanyagok feloldódnak
 - savas kémhatás következtében a nem oldódó anyagok → nehézfémek, oldhatóvá válnak
 - a felszínen a száraz időszakban felhalmozódó szennyezőanyagokat a csapadékvíz fellazítja és a csatorna hálózatba vagy közvetlenül a vízfolyásba mossa
- 2) légkörben: por, korom, gáz → a csapadék pH értéke csökken, így savas kémhatásúvá válik.

Szennyezések II.

A csatornahálózatban

- a száraz, csapadékmentes időszakban felhalmozódó, nagy szennyezőanyag tartalmú csatornaiszap a csapadék keltette árhullámmal mozgásba lendül és a befogadó vízfolyásokba jut(hat)

Méretezési és hatékonysági problémák

- korábban lerakódott szennyezőanyagok is kimosódnak → vízminőség romlása, ivóvízbázisok elszennyeződése

Szennyezések forrásai

1. ipari tevékenység: légköri kiülepedés, csővezeték szivárgás, törés, szakszerűtlen tárolás
2. mezőgazdasági tevékenység: intenzív műtrágyázás, szerves trágyázás, szennyvíziszap elhelyezés, kártevő elleni anyagok, növényvédő szerek
3. közlekedés
4. hulladéklerakás

Légszennyező anyagok forrásai

- Primer szennyező források: szennyező anyagokat termelnek és a légkörbe juttatják.
- Szekunder források: ahonnan a levegőből egyszer már távozott, eltávolított ill. termelésből már kivont szennyező anyagok ismét a légkörbe kerülhetnek.

Szennyezők

Pontszerű:

- koncentrált szennyvíz bevezetések
- koncentrált csapadékvíz bevezetések

Diffúz:

- légköri kiülepedés
- felszíni hozzáfolyás
- felszín alatti hozzáfolyás

Szennyezések folyamata

- Emisszió
- Transzmisszió
- Immisszió

Emisszió

Különböző forrásokból időegység alatt a környezeti elembe bocsátott szennyező anyag mennyisége. Értéke általában kg/óra.



Transzmisszió

A környezeti elembe került szennyező anyagok hígulnak, ülepednek, fizikai és kémiai változásokon mennek át. A leíró összefüggéseket például légszennyezés esetében a légköri jelenségek mérése és értékelése útján számítjuk.



Immisszió

Ez a szakasz környezetünkkel, tevékenységünkkel közvetlen kapcsolatban van.

Levegőszennyezés esetében a szennyező anyagoknak a talajközeli levegőben kialakult koncentrációja.

Az elemek csoportosítása biológiai szerepük alapján

Esszenciális főalkotók	C, N, O, P, S, Cl, Na, K, Ca, Mg
Esszenciális nyomelemek	F, I, Se, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Si, Sn, As
Toxikus elemek	Li, Be, Ba, F, Cl, Br, As, Sb, Bi, Pb, Sn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg

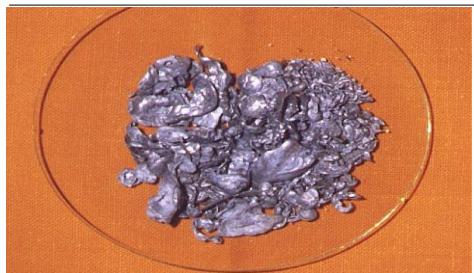
Nehézfémek I.

Egyes fémek kis mennyiségben szükségesek az élővilág számára (**esszenciális fémek**). Ezek a bór, cink, króm, kobalt, mangán, molibdén, ón, réz és vas.

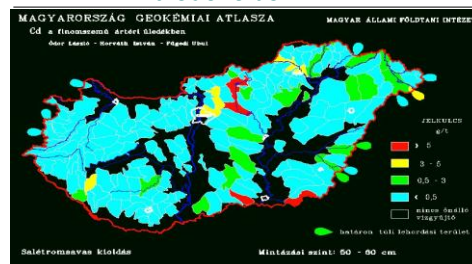
Más fémek - arzén, kadmium, ezüst, higany, ólom, berilium - az élő szervezeteket mérgezik, **toxikusak**.

Az esszenciális fémek optimálist jóval meghaladó koncentrációban, valamint a nem-esszenciálisak növekvő koncentrációban fokozottan mérgezőek.

Kadmium



Kadmium természetes előfordulási helyei Magyarország finomszemű ártéri üledékeiben



A kimutatási határ fölötti értékek zöme az Északi Középhegység, a Duna–Tisza köze és a Tiszántúl területére esik.

Kadmium (Cd) I.

Termelés és felhasználás: Zn bányászat és finomítás melléktermékeiből, illetve Zn-Cd elemek újrahasznosításából nyerhető. Ni-Cd és Ag-Cd akkumulátor gyártás.

Előfordulása a talajban: Globálisan a talaj átlag Cd koncentrációja 0.5 mg kg^{-1} . CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^- , CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, Cd^{2+} . pH < 5 az összes Cd mintegy 30%-a a növények számára hozzáférhető.

Kadmium (Cd) II.

Kadmium előfordulása különböző víz típusokban ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Sites	Range, mean	Reference
Ocean	<1.0	Salomons and Kerdijk (1986)
Open sea	0.02 – 0.1	Elsler (1992)
Surface water of the open ocean	<0.005	Elsler (1985)
Deep ocean water	0.12	Elsler (1992)
Baltic Sea (whole)	0.06 – 1.99	Saefer (2002)
North Pacific Ocean	0.07	Nozaki (2005)
Coastal sea water	0.05	Sprague (1986)
Rivers and estuaries	10 – 1 000	Salomons and Kerdijk (1986)
River water, Poland	<0.15	Rozsak (1991)
Mississippi River*	0.2 – 6.0	IARC (1993)
Rhine River, Germany	0.39	Taylor et al. (1990)
Drinking water	1.0	Elsler (1985)
Groundwater, Russia	0.05 – 8.0	Uczvatov and Bashkin (1997)

Kadmium (Cd) III.

Előfordulása a légkörben: Legjelentősebb forrása az emberi tevékenységek, pl.: vas és színesfém-kohászat, hulladék égetés, cement kemence használat, a fosszilis üzemanyagok elhasznált jármű kerekek égetése.

Előfordulása a növényekben: Mákban, gabonákban, gombában, tökmagban, rizsben megtalálható. A Cd elérhetősége a növény számára sokkal inkább függ a talaj paramétereitől, mint a növény fajtól.

Kadmium (Cd) IV.

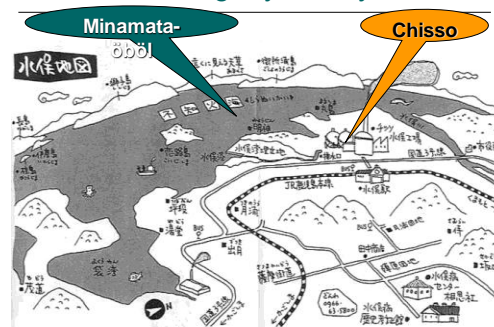
Animal	Organ	Year 2000	Year 2001	Predicted, year 2002
Szarvasmarha	Liver	3368	1230	1164
	Muscles	3046	1230	1164
Sertés	Liver	1416	790	781
	Muscles	1061	790	781
Juh és kecske	Liver	942	490	495
	Muscles	700	490	495
Lovak	Liver	462	300	300
	Muscles	473	300	300
Szamvasok	Liver	371	507	514
	Muscles	–	507	514
Nyúl	Liver	49	30	30
Vad hús	Liver	74	100	100

Előfordulása állatokban: könnyen akkumulálódik, főként az állatok veséjében, illetve más lágy szövetekben.

Higany



Minamata higanyszennyezés I.



Minamata higanyszennyezés II.

- o '50-es évek elején Japán, Minamatában sok lakos idegrendszeri elváltozásokat tapasztalt → higanymérgezést állapítottak meg.
- o Chisso vegyigyár éveken keresztül vezette a magas higanytartalmú szennyezését (higany-szulfát formájában) a Minamata-öbölbe
- o Feltételezés: a higany-szulfát vízben rosszul oldódik → az üledékben „örökre” eltemetődik.
- o Kimutatták, hogy ez a vegyület még rosszabbul oldódó higany-szulfidá redukálódott → az üledékben található baktériumok erősen toxikus metil-higany kationná alakították át.

Minamata higanyszennyezés III.

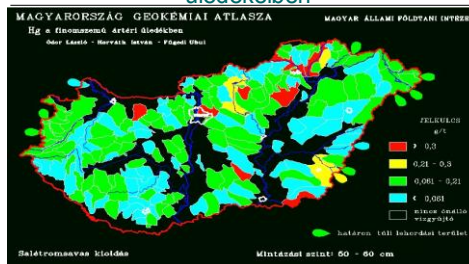
- o Ez utóbbi anyag a vízben oldódva ugyan csak kis koncentrációban volt jelen, de feldúsult a táplálékláncban,
- o a halat és kagylót fogyasztó emberek szervezetében veszélyesen sok mérgező anyag halmozódott fel. Több mint 3500-an betegedtek meg, és közel ötvenen haltak meg.



Hg koncentráció

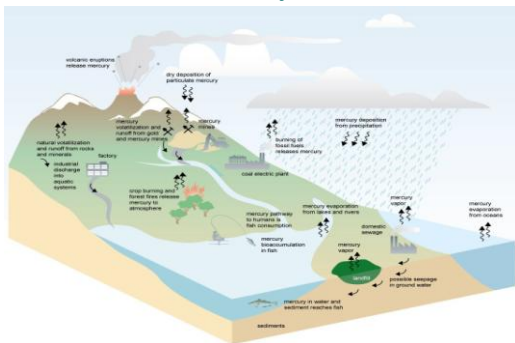
HALEVŐ MADARAKBAN
5000 ppb
NAGY HALAKBAN
500-1000 ppb
KIS HALAKBAN
2-200 ppb
ZOOPLANKTONBAN
2-20 ppb
VÍZBEN
0.001-0.005 ppb

Higany természetes előfordulási helyei Magyarország finomszemű ártéri üledékeiben



Kiseb Hg-anomália van a Bükkalján, a Mátrában, a Maros árterén, a Hernád és a Sajó árterén, Budapestnél a Szilas és a Rákos patak üledékeiben, a Duna-Tisza közén (Pálmonostora, Dong-éri főcsat)

Higanyszennyezés folyamat ábrája



Higany I.

Felhasználás, termelés: Használatos hőmérőkben, barométerekben és higanyőzlámpákban. A higany más fémekkel alkotott hideg ötvözet az amalgám → e felhasználása ma már toxikológiai viták tárgya.

A higany előfordulása és forrása a cinnabarit (higany-szulfid: HgS), amely a korábbi vulkáni tevékenység vonulatai mentén található. Legkiterjedtebb lelőhelyek a spanyolországi Almaden környékén vannak.

Higany II.

Előfordulása a talajban: Természetes talajok Hg tartalma viszonylag alacsony, és csak ritkán haladja meg az 1 mg kg^{-1} . Koncentrációja a talajban nagyon alacsony, kb. $2.5 \text{ mikrogramm L}^{-1}$, és inkább kationos formában fordul elő: Hg_2^{2+} , HgCl^+ .

A talajba kerülés forrásai: légkörből csapadékkal, Hg-tartalmú szennyvíz-szennyvíziszap kezelés, Hg-alapú növényvédőszer alkalmazása során.

Higany III.

Előfordulása vizekben:

édesvizekben	$0.07 \mu\text{gL}^{-1}$
szennyezetlen folyóvizekben	$0.0001\text{-}1 \mu\text{gL}^{-1}$
szennyezett folyóvizekben	$>1 \mu\text{gL}^{-1}$
ivóvízben meghatározott max.	$>1 \mu\text{gL}^{-1}$
óceánokban felszínhez közel	$10\text{-}30 \text{ ngL}^{-1}$
óceánokban mélységekben	$70\text{-}1100 \text{ ngL}^{-1}$

Higany IV.

Hg koncentráció a vizsgált növényekben ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

Source	Range and mean	Reference
búza	<0.1 – 34	Wiersma et al. (1986)
árpa	1.1 – 34	Wiersma et al. (1986)
Zab	<0.1 – 22	Wiersma et al. (1986)
Kükörcs	1.7 – 7.5	Stymczak and Grzetta (1972)
Fejes saláta	38.5	Wiersma et al. (1986)
Paradicsom	22.0	Wiersma et al. (1986)
Uborka	7.7	Wiersma et al. (1986)
Sárgarépa	16.9	Wiersma et al. (1986)
Burgonya	13.5	Wiersma et al. (1986)
Alma	6.3	Wiersma et al. (1986)
Spenót	68.5	Wiersma et al. (1986)
Citrom	4.3*	Carsoni et al. (1975)
Tea levél	34 – 46	Inalico et al. (1984)

Higany V.

Előfordulása állatokban: Tengeri állatok szöveteiben nagyobb koncentrációban van jelen, mint a szárazföldi állatokéban.

A feldúsulása emlősök táplálékláncában jól dokumentált → különbséget tapasztaltak a növényevők és a ragadozók között.

PI. őszvér szarvas, jávorszarvas májában és veséjében : $<1.0 \text{ mg kg}^{-1}$
nyest, görény, és a vörös róka $> 30 \text{ mg kg}^{-1}$.

Higany VI.

Mind elemi és szerves formája akut vagy krónikus hatással van az emberi szervezetre.

Humán szervezetre gyakorolt hatásai:

- Mutagén, karcinogén, és teratogén hatás
- Immunológia károsodás
- Koszorúér-betegség
- Központi idegrendszeri károsodás
- A DNS-deformáció

Ólom



Ólom természetes előfordulási helyei Magyarország finomszemű ártéri üledékeiben



Ólom szennyezés forrásai

- Az ipari tevékenységgel nem szennyezett, mezőgazdaságilag művelt területekre az ólom java a műtrágyákkal, kisebb hányada az üzemenyagokból jut be.
- Az ipari eredetű — főleg a külföldről befolyó vizek által hozott — ólomszennyezés is jelentős, a Pb (felső) / Pb (alsó) hányados meglehetősen tág határok között változik.
- A mért ólomkoncentrációk többsége a 0–30 g/t közötti tartományban összpontosul.
- A 30 g/t fölötti értékek a jelentősebb iparvidékek alatt összpontosulnak (Zagyva, Sajó, Rákos és Szilas patak, Körösök, Maros, Szamos, Felső Tisza).
- A Duna–Tisza közén a háttérkoncentrációk nagy kiterjedésű, relatív minimumát figyelhetjük meg.

Ólom I.

Termelés és felhasználás:

- a természetben előforduló vegyületei részben oxidáltak, részben kéntartalmúak.
 - legtöbb ólomtelep azonban ólomkénegből, galenitből (PbS, ólomfény) áll,
 - legegyszerűbb eset az, ha tiszta ólomércet földekkel, mészkövekkel, tehát meddő kőzetekkel, ártalmatlan anyagokkal fordulnak elő, akkor az érc pörkölhető,
 - különböző fémek szennyező anyagok lehetnek Cu, Ag, Au, Zn, Sn, As, és Sb → el kell távolítani 99,99%-a tiszta Pb.
- A lőszerek gyártásánál használják, illetve egyes akkumulátorokban is megtalálható, a sugárvédelemben használatos ruhákban, egyes festékek és cserépedénymáz készítésére.

Ólom II.

Előfordulása talajban:

- a földkéregben 0,0016 %-ban található
- a talajoldatban koncentrációja viszonylag alacsony,
- a talajoldatban előforduló kationos formái: Pb^{2+} , $PbCl^+$, $PbOH^+$, és anionos formák: $PbCl_3^-$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$.
- Pb általi talajszennyezés a bányászati és ipari tevékenységek és a közlekedés miatt nem új keletű probléma.

Ólom III.

Előfordulása vízben:

- a tengervízben $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$, az esővízben $8\text{--}35 \mu\text{g L}^{-1}$, Ivóvízben megengedett határértéke hazánkban $0,01 \text{ mg L}^{-1}$,
- Vízi ökoszisztémákban több formája létezik,
- koncentráció a felszíni vizekben függ a pH-tól és az oldott sótartalomtól,
- a szennyező források, az üledék Pb-tartalom, a hőmérséklet, és a szerves anyagok fajtája és mennyisége is a is jelentős hatást gyakorol a vizek Pb tartalmára,
- tengervizek elsősorban a PbCO_3 és PbCl_2 formában, felszíni és felszín alatti vizekben, Pb^{2+} , PbOH^+ formában fordul elő.

Ólom IV.

Előfordulása a levegőben:

- A levegő ólomtartalma $0,1\text{--}3 \mu\text{g/m}^3$, nagy forgalmú utak mentén $20\text{--}40 \mu\text{g/m}^3$.
- Kecskemét térségében pl. a levegőből évente mintegy $1,1 \text{ mg/m}^2$ Pb ülepszik ki.
- A levegőből származó Pb általában a növények felszínén marad. Így magára a növényre kevésbé hat, de legeltetésnél sok ólom juthat az állati (és ezen keresztül az emberi) táplálékláncba.

Ólom V.

Előfordulása növényekben:

- nem szennyezett területeken koncentrációja növényekben viszonylag stabilmaradt: $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$
- szennyezett területen nevelt gabonák, gyümölcsök Pb tartalma $> 1 \text{ mg kg}^{-1}$. leveles zöldségek és takarmánynövények nagyobb mennyiségben tartalmazták $> 2 \text{ mg kg}^{-1}$
- a talajban döntő többsége abszorpciós komplexekben kötött ill. oldhatatlan vegyületekben van jelen, a növények számára felvehető Pb-tartalom elég alacsony. Különösen érzékenyek az ólomra a gabonafélék.

Ólom VI.

Előfordulása állatokban:

- az állatkísérletek azt mutatták ki, hogy az Pb szennyezés okozhat gyenge ellenálló képességet különböző fertőző betegségekkel szemben
- gerinceseknél veseelégtelenség és vérszegénység a gyakori
- egyes területeken ahol a talaj Pb-tartalom elég magas volt, a legelő állatok vérében nagyobb mennyiségben volt jelen az ólom koncentráció, mint a nem növényevő állatokéban.

Krómvasérc



Króm természetes előfordulási helyei Magyarország finomszemű ártéri üledékeiben



Króm előfordulása

- a kis és a közepes koncentráció-értékek összefüggő területei megegyeznek,
- előbbiek a Duna–Tisza közén, utóbbiak pedig a Dunántúli és az Északi Középhegységben valamint a Tiszántúlon jelennek meg,
- esszenciális szerepe nem ismeretes, de fiziológiás szempontból jelentős különbség van a kationos Cr(III)/ és az anionos Cr(VI)- formák között: a Cr(VI) kb. százszor mérgezőbb a Cr(III)-nál, így rá mindenhol külön, jóval szigorúbb határértékeket állapítanak meg.

Króm I.

Előállítás és felhasználás:

- Viszonylag gyakori elem, a földkéreg anyagának kb. 0,01 %-a.
- Fémes formában csak meteoritokban található, döntően vegyületeiben fordul elő.
- Egyetlen érce a krómvasérc (ebben vasoxid, krómoxid, mangánoxid, alumíniumoxid változó arányban szerepel).
- A természetben előforduló ásványokból előbb az oxidját állítják elő, és ebből aluminotermiás eljárással állítják elő a krómot. Az oxid redukálható még szilíciummal vagy kalciummal.
- Krómbevonatok, korrózióálló, kopásálló, saválló ötvözetek, dikromátokat analitikai kémia használja

Króm II.

Előfordulása talajban:

- meghatározó a talaj típus: magasabb a Cr-tartalom iszapos, agyagos talajokban, mint a homokos talajon.
- Homokos és könnyű agyagos talaj Cr koncentrációja 2-350 mg kg⁻¹, míg a nehéz agyagos, és agyagos talajok Cr tartománya 30-1 100 mg kg⁻¹.
- A talajban főleg Cr/III/-sók fordulnak elő, mivel a Cr/VI/ a szerves anyagokat oxidálva, vegyületenként más-más sebességgel Cr/III/-má redukálódik.

Króm III.

Előfordulása vizekben:

- felszíni vizekben 5-10 μ g/l mennyiségben fordul elő, ez nagy keménységű vizekben 20 μ g/l -ig nőhet,
- az ivóvízben megengedett határérték 50 μ g/l.
- Északi-Csendes-óceán: Cr⁶⁺, 0,21 mikrogramm kg⁻¹, és Cr³⁺ 0,002 mikrogramm kg⁻¹.

Króm IV.

Előfordulása a levegőben:

- vidéki levegőben mennyisége kb. 10 ng/m³, városokban ennek akár több, mint 15-szöröse is lehet,
- antropogén forrásokból, elsősorban a fémipar-kibocsátásából és az üzemanyag-ipar és égetésből ered,
- a teljes légköri Cr koncentráció az USA-ban <10 ng/m³ a vidéki területeken és a városi területeken 10-30 ng/m³,

Króm V.

Előfordulása növényekben:

- a növények a Cr/III/-at és a Cr/VI/-ot egyaránt képesek felvenni,
- Cr-tartalmukat a talajban lévő Cr-formák milyensége és aránya nem befolyásolja
- Növényeknél általában a Cr felhalmozódás többnyire gyökerekben történik

Króm VI.

Előfordulása állatokban:

- a króm elengedhetetlen mikrotápanyag a normális energia-anyagcsere folyamatok számára az emberek és az állatok számára egyaránt,
- a glükóz és a lipidek metabolizmusában szerepet játszik,
- Cr hiány viszonylag gyakori, tünetei: emelkedett koleszterin szint, magas vércukorszint, aorta rendellenességek, egyes rendellenességek az idegsejtek stimulálásában végtagokban

Felhasznált irodalmak

- Alina Kabata-Pendias and Arun B. Mukherjee: **Trace Elements from Soil to Human**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.
- <http://www.mafi.hu/microsites/geokem.html>.
- www.agr.unideb.hu/ktvbsc/dl2.php?dl=19/6_eloadaas.ppt
- www.agr.unideb.hu/ktvbsc/dl2.php?dl=51/6_eloadaas.ppt
- www.agr.unideb.hu/ktvbsc/dl2.php?dl=90/12_eloadaas.ppt
- 193.6.55.19/letolt/HEFOP/Kornyezetvedelem_(KONB350).pdf