



Debrecen Egyetem
Mezőgazdaság- Élelmiszertudományi és
Környezetgazdálkodási Kar



Pannon Egyetem
Georgikon Kar



Agrár-környezetvédelmi Modul Talajvédelem-talajremediáció

KÖRNYEZETGAZDÁLKODÁSI MÉRNÖKI MSc
TERMÉSZETVÉDELMI MÉRNÖKI MSc

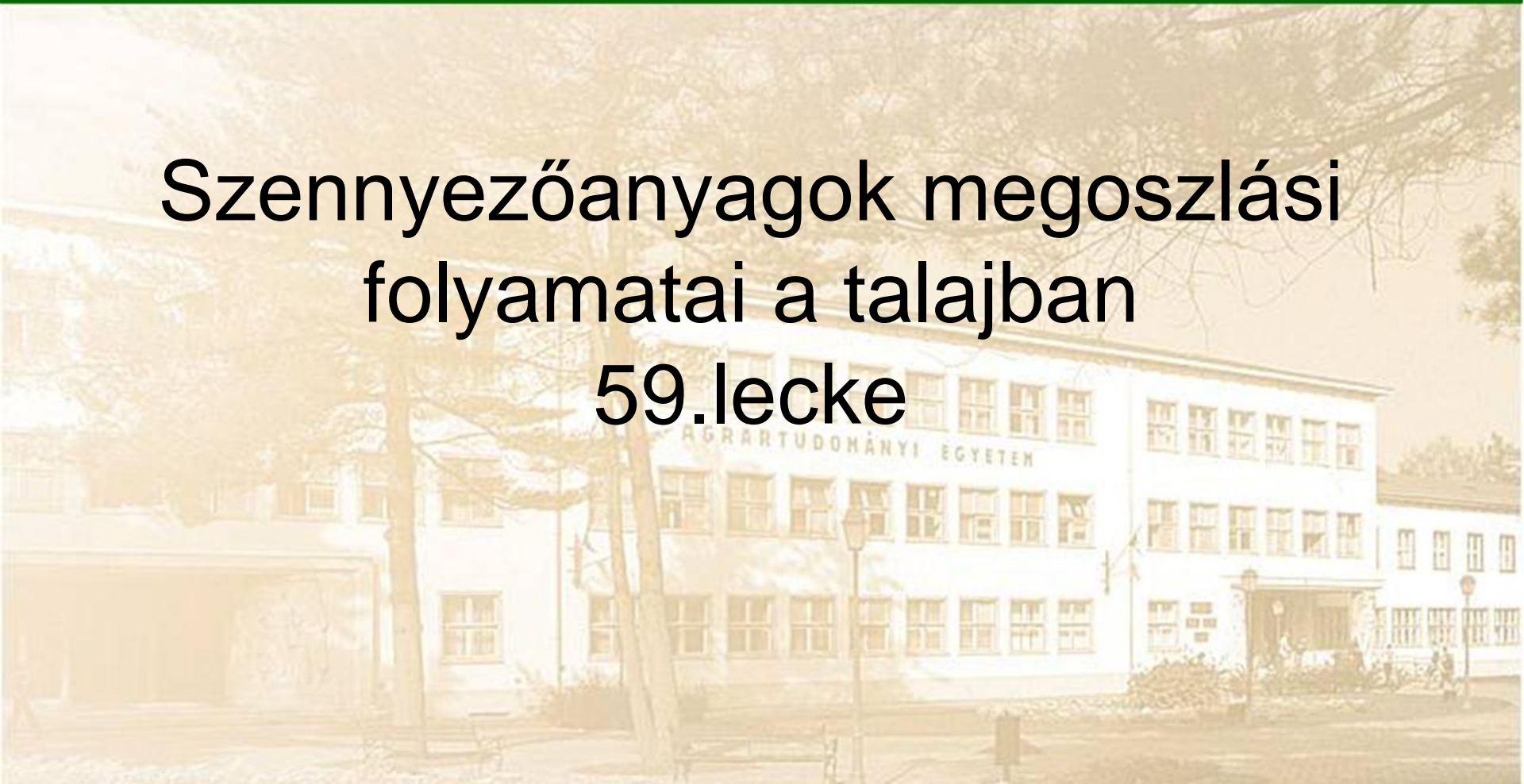


A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Szennyezőanyagok megoszlási folyamatai a talajban

59.lecke



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Kémiai folyamatok szerepe a szennyező anyagok megoszlásában

<i>folyamat</i>		<i>toxicitás- változás</i>	<i>Mobilitás- változás</i>	<i>biotikus/ abiotikus</i>
Szorpció ioncsere	-	-	+	-/+
Csapadékképződés		-	+	-/+
Fázisszétválás		-	+	+/+
Párolgás és kondenzáció		-	+	-/+



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



	<i>modell</i>	<i>matematikai leírás</i>
Egyensúlyi modellek	Lineáris	$S = K_d C$
	Freundlich	$S = K_d C^b$
	Általános Freundlich	$S/S_{max} = [k_L C / (1 + k_L C)]^\beta$
	Rothmund-Kornfeld ioncsere	$S_j / S_T = K_{RK} (C_j / C_T)^n$
	Langumir	$S/S_{max} = k_L C / (1 + k_L C)$
	Általános Langmuir-Freundlich	$S/S_{max} = (k_L C)^\beta / [1 + (k_L C)^\beta]$
	Langmuir (szigma)	$S/S_{max} = k_L C / (1 + k_L C + \sigma/C)$
Kinetikai modellek	elsőrendű	$\partial S / \partial t = k_f (\theta/\rho) C - k_b S$
	n-ed rendű	$\partial S / \partial t = k_f (\theta/\rho) C^n - k_b S$
	irreverzibilis	$\partial S / \partial t = k_s (\theta/\rho) (C - C_p)$
	másodrendű irreverzibilis	$\partial S / \partial t = k_s (\theta/\rho) (S_{max} - S)$
	Langmuir	$\partial S / \partial t = k_f (\theta/\rho) C (S_{max} - S) - k_b S$
	Elovich	$\partial S / \partial t = A \exp(-BS)$
	hatvány-	$\partial S / \partial t = K (\theta/\rho) C^n S^m$
	tömegáramlási	$\partial S / \partial t = K (\theta/\rho) (C - C^*)$

Szorpció, ioncsere

A, B b, C*, Cp, K, Kd, KRK, kb, kf, ks, n, m, Smax, kL, β és σ modell-paraméterek, θ: talaj víztartalma (térfogat %), CT: oldatkonzentráció, ST: összes adszorbeált anyagmennyiség



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Szorpció, ioncsere

- A lineáris szorpciós modell a nem poláris szerves vegyületek felszín alatti porózus közegen való szorpciója esetére vonatkozik. Amikor a szerves szennyező koncentrációja kicsi, adott hőmérsékleten a lineáris szorpciós modell szerint az adszorbeált szennyező anyag mennyisége egyenesen arányos az anyag oldatbeli koncentrációjával.
- A megközelítés a talajvíz-szennyezés szorpciós folyamatainak leírására nem alkalmazható kellő biztonsággal, mivel a koefficiens kísérleti paraméter, nem nyújt információt a különböző környezeti feltételek mellett várható felületi borítottságra. A szennyezett víztartó fizikai-kémiai paraméterei dinamikusan változnak, így a K_d értéke akár nagyságrendekkel változhat időben egy adott helyen





Szorpció, ioncsere

Számos tényező előidézheti a lineáris egyensúlyi megközelítéstől való eltérést:

- a talajvíz mozgás-sebessége olyan nagy is lehet, hogy limitálja a szorpció sebességét, és így megakadályozza az egyensúly beállását,
- a szorpció lehet kinetikailag másodrendű is, különösen nagy szennyező anyag koncentráció esetén,
- a szerves anyagok megkötődhetnek szerves szuszpendált mikrorészecskéken is a talajvízben, és így azzal együtt áramlanak tovább,
- a talajvízben a számos szerves anyag számára kompetitív folyamat lehet a megkötődés, azaz a kötőhelyek limitálják a szorpció mértékét.

Két modell alkalmazott a nem lineáris szorpció leírására, az előző fejezetben már említett Langmuir- (üres adszorpciós helyek) és a Freundlich-féle (ioncsere) összefüggés.





Szorpció, ioncsere

Gázok és gőzök adszorpciója szilárd anyagok felületén számos esetben nem monomolekuláris rétegű adszorpciós izotermát mutat, hanem olyat, amely többrétegű adszorpcióra utal (Bohn et al., 1985). Ezt a jelenséget a BET (Brunauer, Emmett, Teller) -egyenlet írja le.

$$P / V (P_0 - P) = 1 / V_m C + (C-1) P / V_m C P_0$$

ahol

- V: adszorbeált gáz vagy gőz térfogata
- V_m : monomolekuláris réteg képződéséhez szükséges gáz vagy gőz térfogata
- P: egyensúlyi nyomás, amelyen a gáz vagy gőz V térfogata adszorbeálódik
- P_0 : gáz vagy gőz telítési nyomása
- C: konstans

A többrétegű adszorpció, amint a gőznyomás eléri a telítettségi szintet, átmegy kapilláris kondenzációba.



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Szorpció, ioncsere

- Az adszorpció az adszorbeált részecskék és az adszorbeáló felület közötti kölcsönhatás szerint kétféle lehet. A *kemisorpció* esetében kémiai kötés alakul ki a szilárd felület és a megkötődött részecskék között, a megkötött szerves vegyületek degradálódhatnak is. A *fizisorpció* esetében gyenge, van der Waals-típusú kölcsönhatások jellemzőek az adszorbens és az adszorbeált részecskék között, a fizikailag kötött részecske megőrzi tulajdonságait.
- A talajban lejátszódó adszorpció-deszorpció folyamatokat egyrészt a szilárd fázis heterogenitása, vízáteresztő-képessége, porozitása, felületi töltései és szervesanyag-tartalma, illetve fajlagos felülete, másrészt a szennyező anyag vízben való oldhatósága, valamint ionos és poláris karaktere határozza meg (Piwoni-Keely, 1990).





Szorpció, ioncsere

A poláris és a töltéssel rendelkező részecskék jellemzően a poláris, illetve töltéssel rendelkező felületeken adszorbeálódnak, míg az apoláris vegyületek jellemzően a nagy szervesanyag-tartalmú szilárd felületeken. Utóbbiak hidrofób sajátosságúak, ezt a tulajdonságukat az oktanol-víz megoszlási hányadossal (K_{ow}) jellemezhetjük:

- $K_{ow} = C_{oktanol} / C_{víz}$

ahol

- $C_{oktanol}$, $C_{víz}$: az oktanol, illetve víz fázisban jellemző koncentráció

Az apoláris szerves szennyező anyag szilárd felületen való adszorpcióját a szerves szén - víz megoszlási hányadossal (K_{oc}) is leírhatjuk (Sellers, 1999):

- $K_{oc} = K_p / x$



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Szorpció, ioncsere

ahol

- K_p : Freundlich egyenletben szereplő koefficiens
- x : szilárd anyag szerves szén-tartalma

Szerves, nem ionos szennyezések esetében a K_{oc} érték kiszámítható a K_{ow} értékből az alábbi összefüggés alapján (Gruiz, 1999):

- $K_{oc} = a K_{ow} / 1000$

ahol

- a : empirikus állandó, értéke: 0,411





Szorpció, ioncsere

A szerves szennyezők a hidrofób jellegű talajrészecskékhez kötődnek elsősorban, azonban adszorbeálódhatnak az ásványok felületén is, különösen agyagásványokon, amelyek negatív töltéssel bírnak a szilikát rétegek közötti izomorf helyettesítés eredményeként. Akkor jellemző ez a jelenség leginkább, ha a szerves molekula dipólus-momentummal rendelkezik. A megkötött anyag legfontosabb tulajdonságai a megkötődés szempontjából:

- molekulaméret (minél nagyobb, annál könnyebben adszorbeálódik)
- hidrofóbicitás (a nem ionos szerves vegyületek adszorpciója talajrészecskéken fordítottan arányosnak mutatkozik a vízoldhatósággal és a víz/oktanol megoszlási hányadossal)
- molekulatöltés
- szerkezet (izomerek)





- A kétvegyértékű nehézfémek adszorpcióképességét nagymértékben meghatározza a talajkolloidok minősége és a közeg pH-ja. (Stefanovits et al., 1999)

<i>kolloidok</i>	<i>pH</i>	<i>adszorpcióképesség sorrendje</i>
kaolinit	3,5 - 6	Pb>Cu>Zn>Cd
illit	3,5 - 6	Pb>Cu>Zn>Cd
montmorillonit	3,5 - 6	Pb>Cu>Cd>Zn
hematit		Pb>Cu>Zn>Co>Ni
goethit		Cu>Pb>Zn>Cd
huminsav	4 - 6	Cu>Pb>Cd>Zn



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Az ioncsere ionok megkötődését jelenti oldatból, miközben a szilárd fázisból azonos töltésű ionok kerülnek oldatba. Az adszorbeált részecskék és az adszorbens között elektrosztatikus kölcsönhatás van, az oldatbeli ionok egy ellentétes töltésű, diszkrét helyhez kötődnek. A talaj kationcserélő és -megtartó képessége a kationcserekapacitással jellemezhető. Az agyagnak sokkal nagyobb a kationcserekapacitása, mint más szervetlen talajalkotónak, mivel fajlagos felülete igen nagy, és negatív töltésű helyekkel rendelkezik. (LaGreda et al.,1994) Az talajkolloidok kationcserekapacitása is eltérő (Stefanovits et al.,1999)

<i>Talajkolloidok</i>	<i>Kationcserekapacitás (meq/100g)</i>
Kaolinit	5-15
Illit	20-40
Vermikulit	120-200
Montmorillonit	80-150
Klorit	10-40
Allofánok	50-100
Vasoxid-hidroxid	3
Humusz	200-300
Humuszsavak	800-900



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Szorpció, ioncsere

A kicserélődésre való hajlam az elektromos töltéstől, a hidratált részecske sugarától és a molekula-konfigurációjától függ. A kicserélődésre való hajlam sorrendje a kationok esetében megfelel a liotróp sornak:

- $Na^+ < Li^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < Cu^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+} < Th^{4+}$

A nagyobb méretű és nagyobb töltésű ionok hajlamosabbak a kicserélődésre. A kicserélődés pH-függő, a H^+ könnyen belép a kationkötő helyekre. Az ioncsere dinamikus egyensúlyra vezet. A telített helyekről is távoznak az ionok, amint a szennyező koncentrációja csökken az oldatban (LaGreda et al., 1994).



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Csapadékképződés

- A csapadékképződés során a vízben oldott vegyületek oldhatóságukat meghaladó koncentráció esetében szilárd fázisban kiválnak, vízben rosszul oldódó csapadékot képeznek. A csapadékképződés reverzibilis folyamata telített oldatra általánosan a következő egyenlettel írható le:
 - $A_p B_{q(s)} \Leftrightarrow pA^{v-}_{(aq)} + qB^{v+}_{(aq)}$
 - Egy vegyület oldhatóságát az oldhatósági szorzattal (K_{sp}) jellemezhetjük, amely hőmérséklet- és nyomásfüggő termodinamikai állandó.
 - $K_{sp} = a_{A^+}^p a_{B^-}^q$
 - ahol
 - a : aktivitás vagy kémiai potenciál, azaz effektív koncentráció



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Csapadékképződés

Az aktivitás definíciója:

- $a = \gamma c$ ahol
- γ : aktivitási koefficiens; c : koncentráció)

Egy vegyület oldékonysága (S) a vizes oldatban jellemző aktivitásával jellemezhető, amely függ a vizes oldat ionerősségétől (I), a közös iont tartalmazó elektrolitok csökkentik, a közös iont nem tartalmazó elektrolitok növelik annak oldhatóságát (Stefanovits et al., 1999).

- $S = (K_{sp} / p^p q^q)^{1 / p+q}$

A nem elektrolitok vízben való oldhatóságát a molekulaméret és hidrofóbicitás határozza meg. A vízmolekulákkal molekulák közötti hidrogénhíd-kötést kialakítani képes funkciós csoportok (hidroxil, karbonil, karboxil, amino, imino, stb.) a vegyületek vízben való oldhatóságát növelik, míg az apoláris alifás és aromás csoportok csökkentik azt. Az amfipatikus vegyületek, pl. detergenssek jelentősen feldúsulnak a határfelületeken, illetve a kritikus micellakoncentráció felett micellákat képeznek (Papp-Kümmel, 1992).



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Csapadékképződés

- A csapadékképződési folyamatok függenek a közeg pH-jától és Eh-jától, a hőmérséklettől és az egyéb anyagok (sók, komplexképzők, stb.) jelenlététől.
- A legtöbb fém hidroxidokat képez lúgos pH-tartományban és kicsapódik. Az amfoter sajátságú fémek esetében a pH további emelése növeli a vízoldhatóságot. Az oxidációs szám változás is eredményezhet csapadékkiválást, pl. Fe^{3+} vízben kevésbé oldódó csapadékot képez, mint a Fe^{2+} (LaGreda et al., 1994).





Csapadékképződés

- A csapadékok oldhatóságát savas pH-n az anionok kompetíciós protonálódási reakciói, lúgos pH-n a kationok kompetíciós hidroxokomplex-képződési reakciói növelhetik. Idegen komplexképzők hatására is nőhet a csapadékok oldhatósága, amikor azok a központi ionnal vagy a ligandummal vízoldható komplexek képződnek.
- Rosszul oldódó csapadékok redoxi reakciók eredményeként is vizes oldatba kerülhetnek.





Fázisszétválás

A vízzel nagyon kis mértékben elegyedő folyékony halmazállapotú szerves vegyületek általában önálló fázist alkotnak, viszkozitásuk, sűrűségük (ρ) eltér a víztől, külön folyadékfázist képeznek sűrűségük szerint a vizes fázis alatt vagy felett.

Például:

- ρ klórozott szénhidrogének $>$ ρ víz $>$ ρ kőolaj származékok

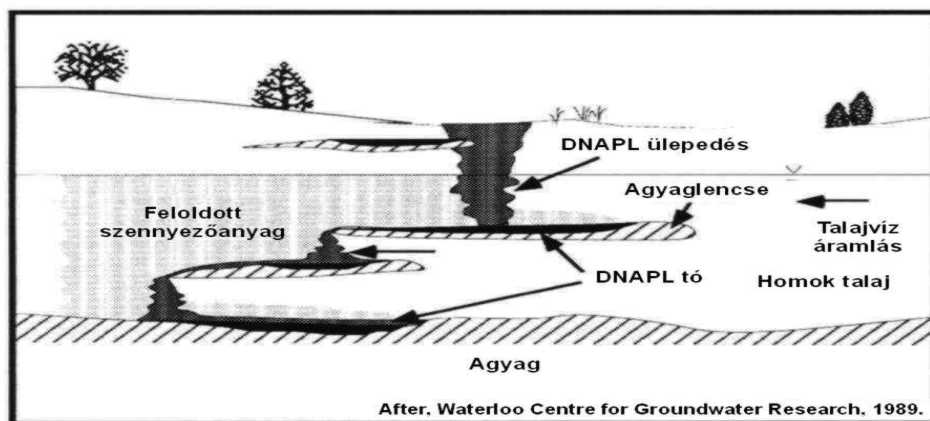
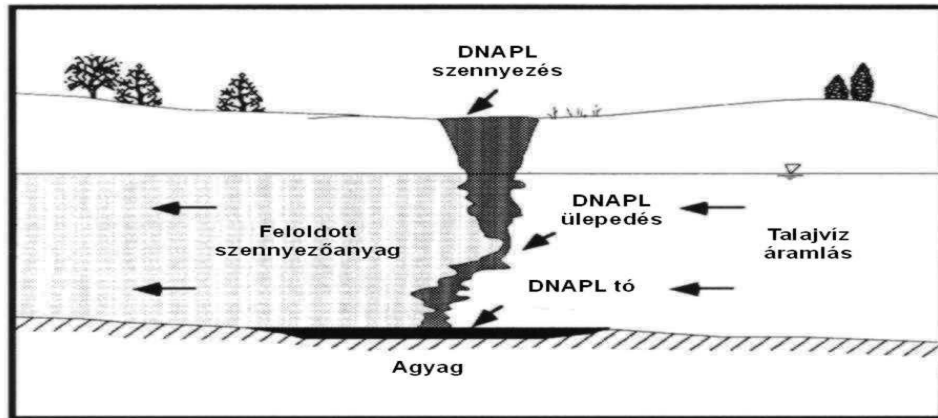
A felszín közeli forrásból származó, vízzel nem elegyedő, annál nagyobb sűrűségű folyadék áramlása nem egyezik a hidraulikus gradiensnek megfelelő áramlási iránnyal, alapvetően lefelé áramlik akkor is, ha a hidraulikai gradiens azzal ellentétes (17. ábra). A víznél kisebb sűrűségű folyadék a talajvíz felszínén úszik, annak megfelelő áramlási irányban, és laterálisan szétterül (LaGreda et al., 1994)



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Fázisszétválás



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Párolgás és kondenzáció

- Az anyagok folyékony fázisból gázfázisba történő alakulását párolgásnak nevezzük. A párolgás könnyen párolgó szerves szennyező anyagok, például szénhidrogének és halogénezett szénhidrogének esetében kerül előtérbe. A könnyen illó szerves komponensek a felszín alatti víz mélyebb rétegekbe történő bemosódásával párhuzamosan a felszín felé mozoghatnak. A folyamatot meghatározza a gőznyomás, az adott vegyület diffúziós sebessége, valamint a talaj porozitása és nedvességtartalma.





Párolgás és kondenzáció

A folyadékok gőznyomása függ a hőmérséklettől, a folyamat a Clausius-Clapeyron-féle egyenlettel a következőképpen fejezhető ki (Atkins, 1992):

$$d \ln p / dT = \Delta H_{\text{vap}} / RT^2$$

ahol

- p : gőznyomás
- T : hőmérséklet
- R : egyetememes gázállandó
- ΔH_{vap} : a folyadék moláris párolgási entalpiaváltozása



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Párolgás és kondenzáció

- Többkomponensű folyadékfázisú rendszerek esetében a gőznyomás és a relatív illékonyság a részecskék közötti specifikus kölcsönhatástól függ. Az illékony, vízben oldott anyagok gőznyomását híg oldatokra a Henry-törvény írja le (Atkins, 1992):

$$p_i = x_i K_i$$

ahol

- p_i : oldott anyag gőznyomása
- x_i : oldott anyag móltörtje
- K_i : nyomásdimenziójú állandó



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



<i>folyamat</i>	<i>toxicitás- változás</i>	<i>mobilitás- változás</i>	<i>Biotikus /abiotikus</i>
Sav-bázis egyensúlyok	-	+	+/+
Biológiai átalakulás	+	+	+/-
Komplexxépz ődés	-	+	-/+
Hidrolízis	+	+	+/+
Redoxi folyamatok	+	+	+/+
Polimerizáció	+	+	-/+



**Átalakulási
folyamatok**

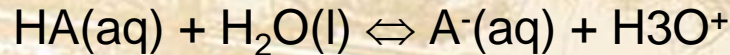


A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

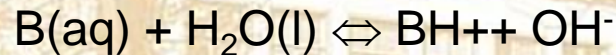


Sav-bázis egyensúlyok

A Brønsted-Lowry féle osztályozás szerint savaknak a protondonorokat, bázisoknak a protonakceptorokat nevezzük. Az erős savak vizes oldatban teljesen disszociálnak, a gyenge savak csak részben. A savak és bázisok erőssége a hőmérséklettől függő oldószerrel való protonmegosztási egyensúlyi állandóikkal (K) jellemezhető. A sav-bázis egyensúlyokat és az egyensúlyi állandókat vizes oldatban a következő egyenletekkel írhatjuk le,



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

ahol

- HA: sav
- B: bázis
- A⁻: protonakceptor, a HA sav konjugált bázisa
- BH⁺: protondonor, a B bázis konjugált savja
- H⁺: hidrogénion

A sav-bázis egyensúlyokon alapuló folyamatokat a közeg pH-ja, azaz az aktuális hidrogénion-aktivitás határozza meg. A sav-bázis egyensúlyi reakciók általában gyorsan végbemennek, és az oldat pH-jának megváltozása új egyensúly beálltához vezet.

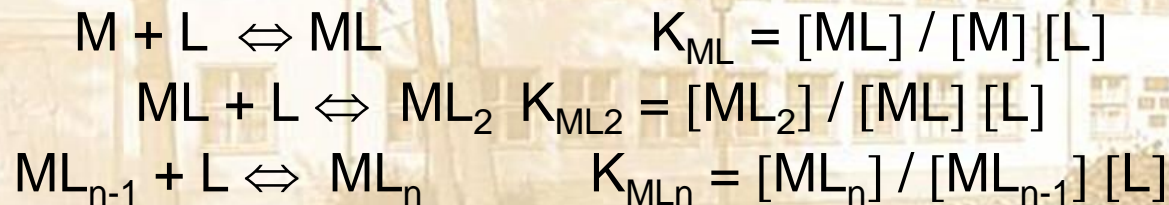


A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Komplexbépzés

A periódusos rendszer d mezőjében lévő, telítetlen d héjjal rendelkező átmenetifémek nemkötő elektronpárokkal rendelkező nagy elektronvonzó képességű atomokat tartalmazó szerves vagy szervetlen vegyületekkel, mint ligandumokkal komplex vegyületeket képeznek. A központi atomok számától függően megkülönböztetünk egymagvú és többmagvú komplexeket. A lépcsőzetes komplexképződési egyensúlyok a következő egyensúlyi egyenletekkel, illetve termodinamikai stabilitási állandókkal (K) írhatók le:



Felírhatók a lépcsőzetes stabilitási állandók is:

$$\beta_{ML_n} = K_{ML} K_{ML_2} \dots K_{ML_n} = [ML_n] / [M] [L]^n$$



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



- A fenti reakciók mellett egyéb reakciók is lejátszódhatnak a talajoldatban, amelyek növelik az ML komplex disszociációjának, illetve csökkentik az ML képződésének mértékét (18. táblázat). E zavaró folyamatok vehetők figyelembe a látszólagos stabilitási állandóval (K'), amelyek azonban csak adott kémiai paraméterek mellett jellemzik az ML komplex képződésének mértékét.

<i>folyamat</i>	<i>reakcióegyenlet</i>
hidrolízis	$M + x OH^- \Leftrightarrow M(OH)_x$
reakció egyéb komplexképzővel	$M + nA \Leftrightarrow MA_n$
protonálódás	$L + jH^+ \Leftrightarrow L_jH$
komplex protonálódása savas pH-n	$ML + H^+ \Leftrightarrow MLH$
hidroxokomplex képződése lúgos pH-n	$ML + OH^- \Leftrightarrow ML(OH)$
vegyes komplex képződése	$ML + A \Leftrightarrow MLA$





A látszólagos stabilitási állandó a következőképpen írható fel:

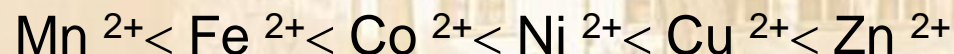
$$K_{ML}' = [ML] / [M'] [L']$$

ahol

- M': látszólagos fémion-koncentráció
- L': látszólagos ligandum-koncentráció

A komplexképződés egy fajtája a kelátképződés, amikor a szerves ligandum több atomjával koordinálódik ugyanahhoz a fémhez, ennek megfelelően megkülönböztetünk egyfogú, többfogú vagy ambidentát ligandumokat.

A kétvegyértékű átmenetifém-ionok komplexképző képessége az alábbi sorrendnek megfelelően változik (Bohn, 1985):



A komplex vegyületek vízben jól oldódnak.



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Hidrolízis

A vegyületek vízzel való kémiai reakcióját, amelynek eredményeként új vegyület képződik, hidrolízisnek nevezzük. A hidrolízis irreverzibilis folyamat.

A hidrolízis pH-függő, mivel gyakran H⁺ vagy OH⁻ katalizált folyamat, ill. hőmérséklet-függő, és a kiindulási vegyület sajátosságai is meghatározóak. Többnyire leírható kinetikailag elsőrendű folyamatként:

$$dc/dt = - k c$$

<i>általában nem hidrolizáló vegyületek</i>	<i>hidrolízisre hajlamos vegyületek</i>
alkánok alkének alkinek benzol/bifenilek PAH-ok heterociklusos PAH-ok halogénezett aromások/PCB-k aromás nitrovegyületek aromás aminok alkoholok/fenolok éterek aldehidek ketonok karbonsavak szulfonsavak	alkil-halogenidek amidok aminok karbamátok karbonsav-észterek epoxidok nitrilek foszforsav-észterek szulfonsav-észterek



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Redoxi folyamatok

- A redoxi folyamatok elektronátmenettel járó kémiai reakciók, ahol a reaktánsok redoxi párokat képeznek, az oxidálószer oxidációs száma csökken, míg a redukálószeré nő. A végbemenő redoxi folyamatok függenek a közeg aktuális redoxi potenciáljától (E_h).

Egy redoxi pár egyensúlyi redoxi potenciálja a Nernst egyenlettel írható fel:

$$E_h = E_h^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

ahol

- E_h^0 : standard redoxi potenciál
- R: egyetemes gázállandó
- T: hőmérséklet
- z: reakcióban résztvevő elektronok száma
- F: Faraday állandó
- [ox]: oxidált forma
- [red]: redukált forma

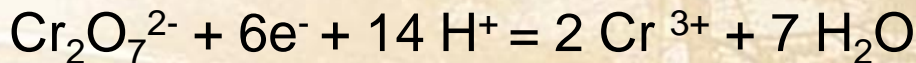


A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Redoxi folyamatok

Példa:



$$E_h = E_h^0 + \frac{RT}{6F} \ln \left[\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right]$$

- A formálpotenciál adott körülmények között jellemző redoxi rendszerre jellemző, figyelembe veszi az oxidált és redukált forma oldatbeli egyéb egyensúlyait (komplexbépződés, hidrolízis, stb.) is. A redoxi potenciálra hatással van a pH, közvetlenül, ha a redoxi potenciált megszabó reakcióban részt vesz, közvetve, ha pl. a kationok hidrolizálnak, vagy az anionok protonálódnak. Emellett a komplexbépződés szintén megváltoztatja az oxidált és a redukált forma koncentrációját. A talajban mérhető redoxi potenciál gyakran erősen eltér a Nerst egyenlettel számítható redoxi potenciáltól, mivel a talajban a redoxi reakciók nem egyensúlyiak. Az, hogy az egyes redoxi párok milyen mértékben járulnak hozzá a mért (átlag)potenciálhoz, koncentrációjuk és (ir)reverzibilis sajátságuk függvénye



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Biológiai átalakulás

- A szerves vegyületek biológiai úton történő bomlását biodegradációs folyamatnak nevezzük.
- A biotikus redoxi reakciókat aszerint is csoportosíthatjuk, hogy oxigén jelenlétében vagy anélkül játszódnak-e le. Eszerint megkülönböztetünk **aerob**, azaz molekuláris oxigén jelenlétében, **anoxikus**, azaz csak kémiai kötésben lévő oxigén jelenlétében és **anaerob**, azaz oxigén-mentes környezetben végbemenő folyamatokat.
- Az aerob bomlási folyamatok esetében az oxigén szolgál elektron akceptorként. Ez energetikailag kedvezőbb, mint a megfelelő anaerobok, ennek megfelelően amíg van jelen oxigén a közegben, az előbbiek jellemzőek.
- Molekuláris oxigén hiányában a mindig a jelenlévő legnagyobb energia-tartalmú elektron donor (sorrendben Mn(IV), Fe(III), szulfát, nitrát és széndioxid) felhasználásával mennek végbe a biodegradációs folyamatok.



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Biológiai átalakulás

<i>folyamat</i>	<i>reakcióegyenlet</i>	<i>redoxi potenciál (V)</i>
aerob respiráció	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O$	0,81
denitrifikáció	$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \Leftrightarrow 0,5N_2 + 3H_2O$	0,75
Mn(IV)-redukció	$MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	0,46
ammóniaképződés	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \Leftrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,36
Fe(III)-redukció	$FeO(OH)_{(s)} + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$	-0,10
alkoholos erjedés	$1/n C_nH_{2n}O_n + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 0,5C_2H_5OH + 0,5H_2O$	-0,18
szulfátredukció	$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \Leftrightarrow HS^- + 4H_2O$	-0,22
metánfermentáció	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \Leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$	-0,24
hidrogénképződés	$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$	-0,41
glükózoxidáció	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 1/6C_6H_{12}O_6 + H_2O$	-0,425



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Biológiai átalakulás

- A biológiailag aerob körülmények között bontható szerves szennyező anyagok közé tartoznak a klórozott benzol-származékok, az alkil-benzol származékok, a fenol és az alkil-fenolok, a klórozott fenol-származékok, az alifás szénhidrogének és a két- és háromgyűrűs aromás szénhidrogének. Anaerob körülmények között a halogénezett alifás szénhidrogének, a fenol és az alkil-fenolok, valamint a klórozott fenol-származékok bonthatók.

<i>oxidációra hajlamos</i>	<i>oxidációra kevésbé hajlamos</i>
fenolok aromás aminok olefinek és diének alkil-szulfidok énaminok	alkének alkil-halogenidek alkoholok észterek ketonok



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Biológiai átalakulás

- A biokémiai reakciók kinetikailag a Michaelis - Menten-féle modellel jellemezhetők, amely állandó enzim-koncentrációt feltételez, valamint, hogy az enzim (E) és a szubsztrát (S) komplexet (ES) képez, amely az enzimre és a módosult szubsztrátra (P) disszociál (Bohn, 1985).

Eszerint felírható:



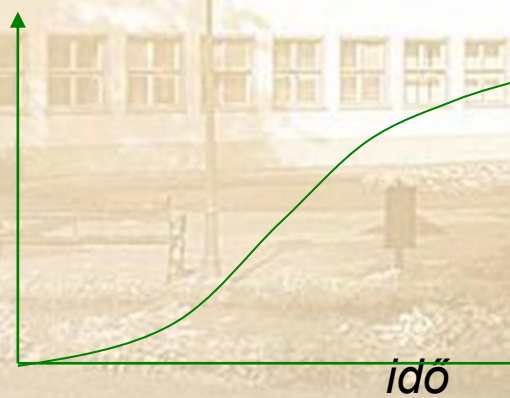
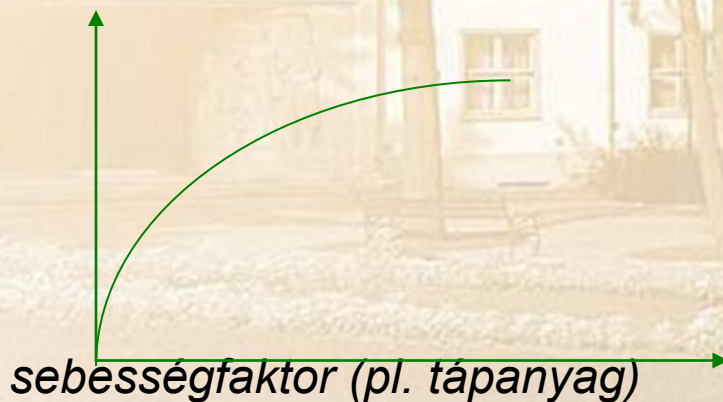
$$- \Delta[S] / \Delta t = k_3 [E] [S] / (K_m + [S])$$

ahol

- $k_{1,2,3}$: sebességi állandók
- K_m : Michaelis állandó

reakciósebesség

reakciósebesség



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Biológiai átalakulás

A talajban lejátszódó biodegradációt egy egyszerűsített modellel is leírhatjuk, amely kinetikailag elsőrendű:

$$- dc / dt = k_{deg,talaj} C$$

ahol

- c : szennyező anyag koncentrációja
- t : idő
- $k_{deg,talaj}$: biodegradáció sebességi állandója

Az egyenlet integrált formája:



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Biológiai átalakulás

$$c = c_0 e^{-kt}$$

- c_0 : a szennyező anyag kiindulási koncentrációja

A modell feltételezi, hogy csak az oldott rész biodegradálható, és a biodegradáció sebességi állandója arányos a mikroba-populáció koncentrációjával. A talajban lejátszódó biodegradáció sebességi állandója ($k_{deg,talaj}$) a vízben folyó degradáció ismert sebességi állandójából ($k_{deg,víz}$) számítható (Gruiz, 1999):

- $k_{deg,talaj} = 100 * k_{deg,víz} F / K_{talaj-víz}$

ahol

- F : pórusvíz aránya talajban
- $K_{talaj-víz}$: a szennyező talaj-víz megoszlási hányadosa



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Biológiai átalakulás

- Biodegradáció esetén a bomlás üteme a folyadék, illetve a szilárd fázisban jelentősen eltér. Ebben az esetben általában a megkötött szennyezőanyag bomlására vonatkozóan nem rendelkezünk ismeretekkel, csak azt feltételezhetjük, hogy intenzitása nagyságrenddel kisebb, mint folyadékfázisban. Ilyen esetekben a szilárd fázisban bekövetkezett bomlást a biztonság javára történő elhanyagolással figyelmen kívül hagyhatjuk:

$$\frac{dM_4}{dVdt} = \frac{\partial(\Theta C)}{\partial t} = -\lambda \Theta C$$

ahol λ a bomlási állandó.

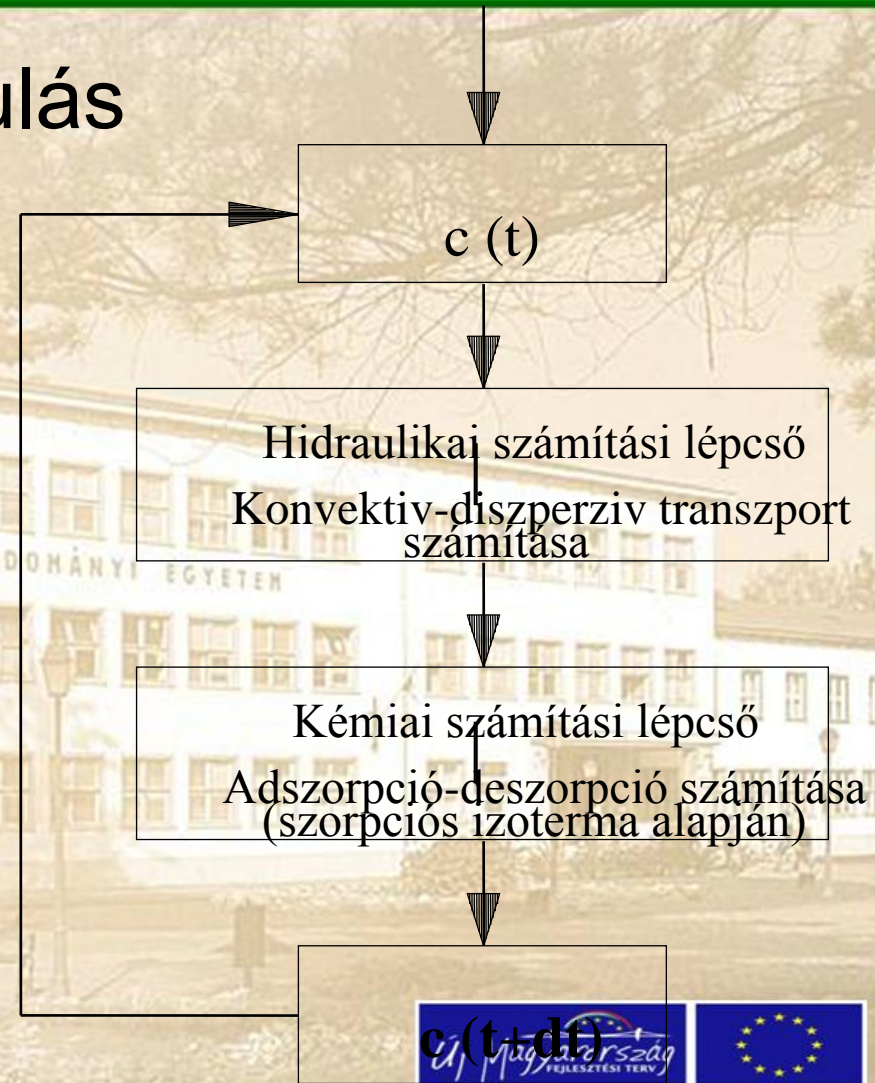


A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Biológiai átalakulás

A ma alkalmazott kémiai reakciókat követő számítási modellek a feladat-megfogalmazás és a számítások bonyolultsága miatt a modellezett térben lezajló hidraulikai folyamatok követésére egyelőre még nem alkalmasak. Ezért a kémiai és hidraulikai modellelemek kombinációja érdekében a legújabb modellek kétlépcsős számítási módot alkalmaznak, amelynek során hidraulikai és kémiai számítási lépések váltogatják egymást. Ez a módszer szükségessé teszi az időben történő sűrű szakaszolást a kémiai folyamatok megfelelő közelítése érdekében.



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Biológiai átalakulás

- Problémát jelent a szennyezőanyag és az áramlási közeg kompatibilitásának tisztázatlansága, a közeg tulajdonságai a szennyezés és a közeg között végbemenő fizikai-kémiai folyamatok eredményeként időben jelentősen megváltozhatnak. Éppen ezért hosszú távú előrejelzések csak a kompatibilitási vizsgálatok megnyugtató lezárása után lehetnek a megkívánt pontosság szintjén elvégezhetőek.
- A biológiai átalakulások eredményeképpen nem feltétlenül képződnek kevésbé toxikus vegyületek a kiindulási vegyületekhez képest. Például a tetraklór- és triklór-etilén anaerob biológiai átalakulása során hasonlóan toxikus és nagyobb mértékben perzisztens diklóretilén és vinil-klorid képződik (Wood, 1985), míg az elemi higany mikrobiológiai úton a toxikusabb dimetil-higannyá alakul. A biológiai úton történő átalakulásokat besorolhatjuk a már ismertetett kémiai folyamatok közé, hiszen végső soron redoxi reakció, hidrolízis, stb. megy végbe.





ELŐADÁS ÖSSZEFOGLALÁSA

- Talajban és talajvízben a szennyezőanyag megoszlási és átalakulási folyamatok a szennyezőanyag koncentráció, toxicitás és mobilitás változás szempontjából játszanak fontos szerepet. Míg a megoszlási folyamatok során a szennyezőanyag fizikai változásokon megy keresztül, amely a mobilitásra hat elsősorban, addig az átalakulási folyamatok során a szennyezőanyagok szerkezete és kémiai tulajdonságai alakulnak át, amely elsősorban a toxicitásra és a koncentrációra hat.
- Ennek tudatában a transzportmodellezés során sosem szabad figyelmen kívül hagyni ezeket a folyamatokat.



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



ELŐADÁS Felhasznált forrásai

Szakirodalom:

Tamás J.: 2002. Talajremediáció. Debreceni Egyetem, Debrecen, 1-241.

Filep Gy., Kovács B., Lakatos J., Madarász T., Szabó I.: 2002. Szennyezett területek kármentesítése, Miskolci Egyetemi Kiadó, Miskolc, 1-483.

Egyéb források:

Anton A., Dura Gy., Gruiz K., Horváth A., Kádár I., Kiss E., Nagy G., Simon L., Szabó P.: 1999. Talajszennyeződés, talajtisztítás, Környezetgazdálkodási Intézet, Budapest, 1-219.



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Debrecen Egyetem
Mezőgazdaság- Élelmiszertudományi és
Környezetgazdálkodási Kar



Pannon Egyetem
Georgikon Kar



Köszönöm a figyelmet!



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg