



Debrecen Egyetem  
Mezőgazdaság- Élelmiszertudományi és  
Környezetgazdálkodási Kar



Pannon Egyetem  
Georgikon Kar



# Agrár-környezetvédelmi Modul Talajvédelem-talajremediáció

**KÖRNYEZETGAZDÁLKODÁSI MÉRNÖKI MSc**  
**TERMÉSZETVÉDELMI MÉRNÖKI MSc**



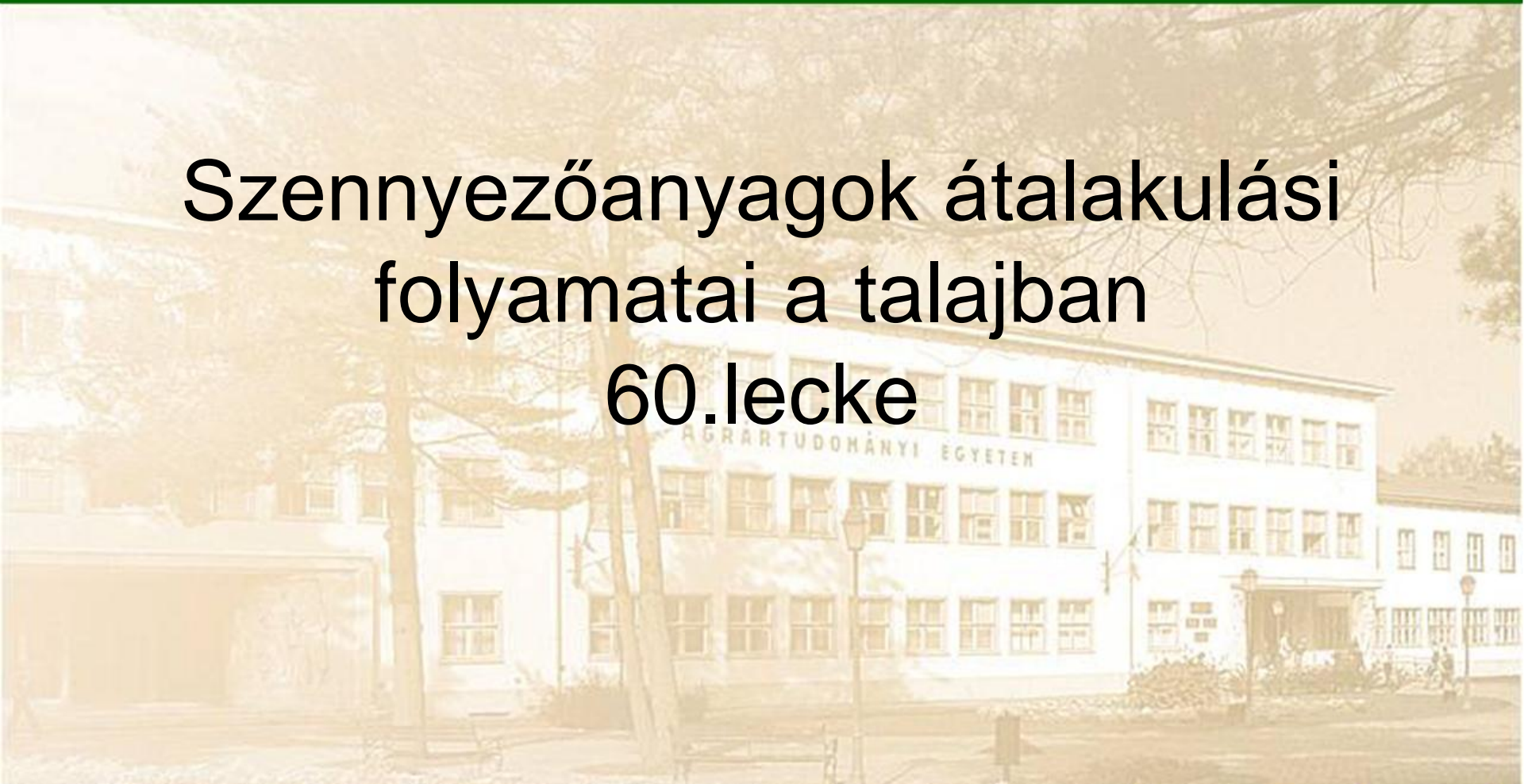
A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg





# Szennyezőanyagok átalakulási folyamatai a talajban

## 60.lecke



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





# Átalakulási folyamatok

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



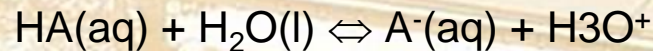
A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



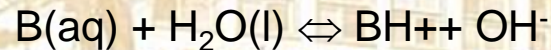


# Sav-bázis egyensúlyok

A Brönsted-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<sup>-</sup>: protonakceptor, a HA sav konjugált bázisa
- BH<sup>+</sup>: protondonor, a B bázis konjugált savja
- H<sup>+</sup>: 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.



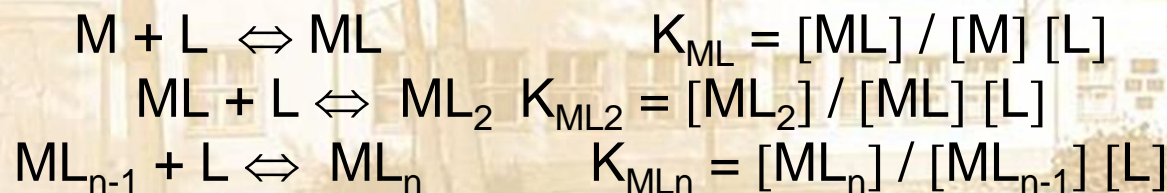
A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg





# 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





# Komplexbépzés

- 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	$M + x OH^- \rightleftharpoons M(OH)_x$
reakció egyéb komplexképzővel	$M + nA \rightleftharpoons MA_n$
protonálódás	$L + jH^+ \rightleftharpoons L_jH$
komplex protonálódása savas pH-n	$ML + H^+ \rightleftharpoons MLH$
hidroxokomplex képződése lúgos pH-n	$ML + OH^- \rightleftharpoons ML(OH)$
vegyes komplex képződése	$ML + A \rightleftharpoons MLA$





# Komplexbépzés

A látszólagos stabilitási állandó a következésképpen írható fel:

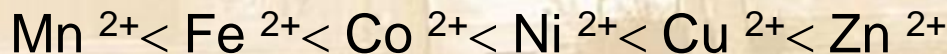
$$K_{ML}' = [ML] / [M'] [L']$$

ahol

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

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

A kétvegyértékű átmenetifém-ionok komplexképzézési 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<sup>+</sup> vagy OH<sup>-</sup> katalizált folyamat, ill. hőmérséklet-függő, és a kiindulási vegyület sajátságai 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: egyetememes gázállandó
- T: hőmérséklet
- z: reakcióban résztvevő elektronok száma
- F: Faraday állandó
- [ox]: oxidált forma
- [red]: redukált forma



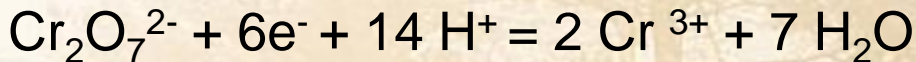
A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg





# 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 (komplekképződés, 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 komplekképződés 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







# 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 előbbieket 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.







# 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	$1/n C_n H_{2n} O_n + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 0,5C_2H_5OH + 0,5H_2O$	-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



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:

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

- $c_0$ : 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  $\lambda$  a bomlási állandó.



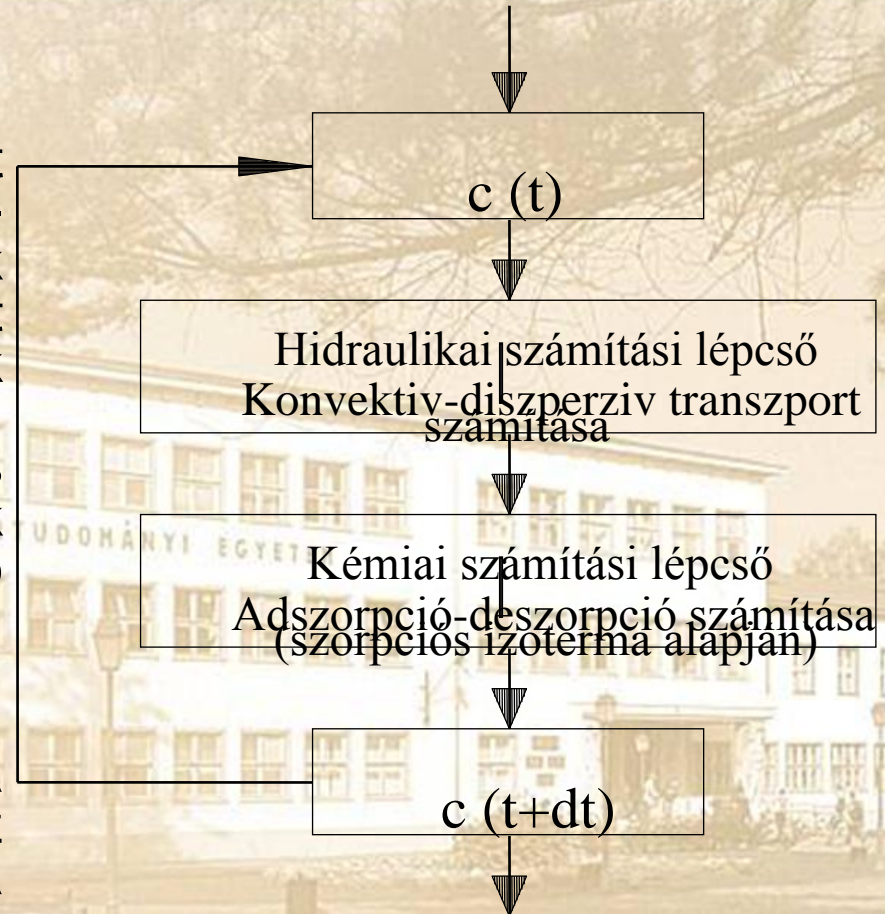
A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg





# Biológiai átalakulás

- A ma alkalmazott kémiai reakciókat követő számítási modellek a feladatmegfogalmazás 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.







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