

A KÁROS ANYAGOK REAKCIÓI A HULLADÉKOT BEFOGADÓ KÖZETEKSEL

Filep György¹ - Kovács Balázs² és Szabó Imre²

¹Debreceni Agrártudományi Egyetem, Talajtani és Mikrobiológiai Tanszék

²Miskolci Egyetem, Hidrogeológiai-Mérnökgeológiai Tanszék

A környezetet károsító szennyezőanyagokat első közelítésben két nagy csoportra: *mikro-* és *makroszennyező*kre lehet felosztani. A *mikroszennyezők* olyan természetes, vagy antropogén hatásra képződő vegyületek, amelyek igen kis koncentrációban is toxikusak. A *makroszennyezők* pedig azok az anyagok, amelyek a környezetben helyenként vagy időlegesen, a normál értéknél sokkal nagyobb mennyiségben vannak jelen, s a környezet állapotát kedvezőtlenül befolyásolják.

A talajokba/közetekbe jutó különösen veszélyes és/vagy általános elterjedt toxikus anyagokat a következő csoportosításban tárgyaljuk.

1. Szervetlen mikroszennyezők

- toxikus nehézfémek (Pb, Cd, Ni, Hg, stb.)

2. Szerves mikroszennyezők

- peszticidek (növényvédő szerek)
- nem peszticid hatású szerves vegyületek (szerves oldószerek, poliklórozott bifenilek (PCB), policiklikus aromás szénhidrogének (PAH= Polycyclic Aromatic Hydrocarbon).

3. Makroszennyezők

- Szervetlen (nitrogén-műtrágyák)
- Szerves szennyezők (ásványolaj és ásványolaj-termékek).

A különböző anyagok (embereket, állatokat és/vagy növényeket) károsító hatása több tényezőtől függ. Ezek közül a legfontosabbak:

- az ion/vegyület kémiai tulajdonságai, oldhatósága, mozgékonyasága, felvehetősége,
- a káros hatást növelő vagy csökkentő más anyagok jelenléte, mennyisége, ill. hiánya,
- a hatás tartama és az élő szervezetbe jutott toxikus anyag koncentrációja,
- az élő szervezet állapota (kora, fejlettsége, tápláltsága), alkalmazkodó
- képessége.

A rövid idő alatt nagy mennyiségben felvett toxikus vegyületek akut megbetegedést idéznek elő, vagy az egyed pusztulását okozhatják. A rendszeres és tartós hatás azonban a toxikus anyag kis koncentrációja esetén is káros lehet.

A dózis és a toxicitás közötti összefüggést jól mutatja pl. az, hogy a növények számára nélkülözhetetlen mikro-tápanyagok (Cu, Zn, Mo, B, stb.), vagy a humántáplálkozásban fontos egyes

elemek (Co, Se, As, I) nagy koncentrációban káros hatásúak. Ugyanakkor, nagyon kis mennyiségben, a közismerten toxikus elemek (Pb, Cd, Hg) és a mérgező szerves vegyületek sem gátolják a növények fejlődését, s az emberi szervezetben sem okoznak kimutatható károsodást.

Az akut toxikusság mellett kiemelten fontos az egyes anyagoknak a természetes lebontással szembeni ellenállóképessége (*perzisztenciája*) is. Minél perzisztensebb egy vegyület, annál nagyobb a veszélye annak, hogy felhalmozódik a környezetben és bekerül az élő szervezetekbe. Lassan bomló (perzisztens) szerves vegyületek pl. a klórozott szénhidrogének és a policiklikus aromás szénhidrogének többsége, s egyáltalán nem degradálódnak a nehézfémek.

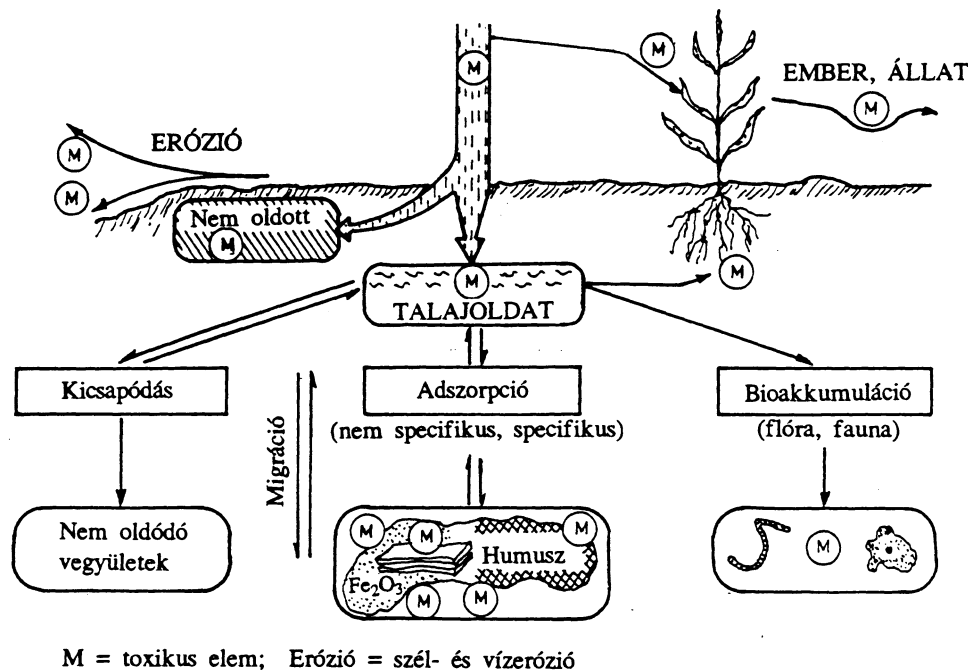
1. TOXIKUS NEHÉZFÉMEK

A toxikus nehézfémek - ugyanúgy, mint a fémionként hasznosuló tápelemek - különböző mozgékonyaságú formákban vannak jelen a talajban. *A folyadékfázisban*: hidratált ionként, oldható szerves és szervetlen komplex vegyületek formájában találhatóak. *A szilárd fázisban* pedig: oldhatatlan csapadékokban, a szerves és szervetlen kolloidok felületén kicserélhető és specifikusan abszorbeált formában, illetve a szilikátok kristályrácsában fordulnak elő (1. táblázat és 1. ábra). A különböző formák között, a rendszer tulajdonságai által megszabott dinamikus egyensúly alakul ki. Ha pl. nagymennyiségű toxikus anyag kerül a talajba, az adszorpció és a csapadékképződési reakciók válnak dominánssá. A talaj savanyodásakor viszont jelentősen megnő a mobilis formák mennyisége, a fémion oldatbeli koncentrációja (2/A. ábra). A talajsavanyodás különösen veszélyes a már szennyezett területeken, mert a talaj eredeti állapotában oldhatatlan nehézfém vegyületek, mobilizálódva, súlyos környezeti károkat okozhatnak (*időzített kémiai bomba*).

1. táblázat: A fémionok kötésformái a szilárd és folyékony fázisban

Kötésforma	Példák
A. A folyékony fázisban	
Szabad hidratált ionok	$[\text{Cd}(\text{aq})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{aq})]^{2+}$, $[\text{Pb}(\text{aq})]^{2+}$, stb.
Ionasszociátumok és szervetlen komplexek	PbCO_3^0 , PbHCO_3^+ , PbCl^+ , CdCO_3^0 , CdCl^+ , stb.
Oldható szerves komplexek	M-citromsav; M-fulvosav, stb. komplex
B. A szilárd fázisban	
Adszorbeált kationok az ásványi kolloidokon	Kicserélhető és nem kicserélhető formák
Adszorbeált kationok a szerves kolloidokon	M-humusz komplexek és kicserélhető formában kötött fémionok
Gyengén oldódó csapadékok	PbCO_3 , CuCO_3 , CdCO_3 , CdS , stb.
Rácsalkotó ionok a szilikátokban	Primer szilikátok, agyagásványok

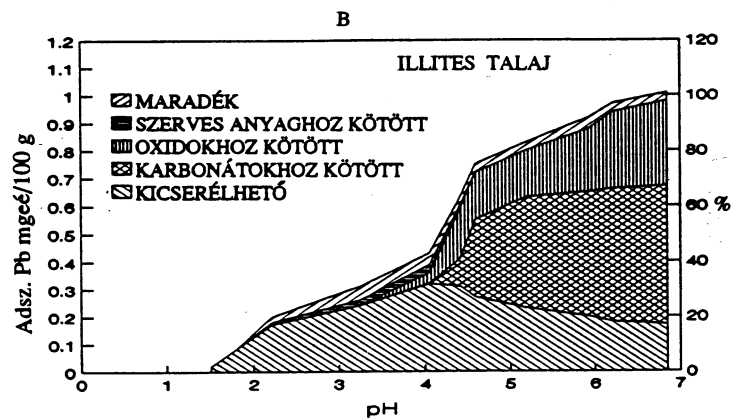
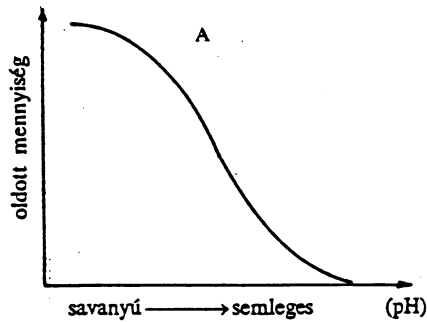
M a fémion jele



1. ábra. A toxikus nehézfémek eloszlása a talajban (Filep, 1998)

A szorpció mértékét és a kötés erősségét (a pH-n kívül) nagymértékben befolyásolja a nehézfém fajtája, talajba került mennyisége és a talaj redoxi állapota. A különböző talajkomponensekhez kötött fémionok mennyiségének és részarányának jellemzéséhez, általában 5-féle kötött-frakció (species) ismeretét tartják szükségesnek. A 2/B. ábra azt bizonyítja, hogy mind az összes adszorbeált mennyiség, mind a különböző speciesek aránya változik a közeg pH-jától függően. Látható továbbá, hogy Pb^{2+} esetén, a szerves anyagokon kívül, kiemelkedő szerepet játszanak a szorpcióban a fémoxidok (elsősorban a Fe-, Mn-oxidok és hidroxidok).

Az előzőekből következik, hogy a talajszennyeződés környezeti hatásának megítéléséhez - a talaj tulajdonságain kívül - nemcsak a toxikus fém *összes mennyiségét*, hanem a *mobilis készletet* is mindig számításba kell venni. A könnyen mobilizálódó (oldott és kicserélhető) ionokat sóoldatokkal, többek között 0,05 vagy 0,5 M $CaCl_2$ -dal, illetve KCl-dal is ki lehet vonni a talajból. A szilárd fázis szerves anyagaihoz komplex kötéssel kapcsolódó, valamint a fémoxidokhoz és az agyagásványokhoz specifikusan kötött (nem mozgékony) formák extrahálásához savanyú kémhatású (kb. 3,3 pH-jú) ammónium-oxalát pufferoldat, az „összes” mennyiség kivonásához pedig HNO_3/HF , ill. HNO_3/H_2O_2 használható.



2. ábra. A pH hatása a talajoldat nehézfém-koncentrációjára (A) és az adszorbeált mennyiségre (B)

A kétvegyértékű nehézfémek adszorpcióképessége a talajkolloidok minőségétől és a közeg pH-jától nagymértékben függ. Néhány toxikus, illetve toxikus mennyiségben is felhalmozódó nehézfém adszorpcióképessége, a Ca- és Mg-ionokéhoz viszonyítva, a következő sorrendben csökken:

kaolinit (pH = 3,5-6); Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd

illit (pH = 3,5-6); Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg

montmorillonit (pH = 3,5-6); Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn

hematit (alfa-Fe₂O₃); Pb > Cu > Zn > Co > Ni

goethit (alfa-FeOOH); Cu > Pb > Zn > Cd

huminsav (pH = 4-6) ; Cu > Pb > Cd > Zn

talaj szerves anyag nélkül (pH = 5,0); Pb > Cu > Zn > Cd

talaj, 2-4 % szerves anyaggal: Pb > Cu > Cd > Zn

(Stevenson, 1977; Farrar és Pickering, 1979; Elliot et al., 1986).

A különösen veszélyes nehézfémek (Pb, Cd, Ni, Hg) humán- és növényélettani hatásában, talajbeli viselkedésében, s növény általi akkumulációjának feltételeiben jelentős különbségek vannak.

1.1. Ólom (Pb)

Az ólom humán- és állategészségügyi szempontból erősen toxikus elem. A táplálékkal és a belélegzett levegővel jut az ember szervezetébe, s elsősorban a májban, a csontokban és a fogakban halmozódik fel.

A növények számára a talajban levő ólom általában kevés veszélyt jelent. A szárra és a levélzetre lerakódott Pb-tartalmú porból kevés ólom jut be a növénybe, az állatok szervezetébe azonban a takarmánynövényekkel együtt nagy mennyiségben bekerülhet.

Erősen szennyezett talajon a növényen is speciális toxicitás, a gyökerek és földfeletti részek fejlődési zavarai léphetnek fel.

Az ólomszennyezés fő forrásai: az ólomtartalmú üzemanyagok elégetése, a fémkohók és ólomfeldolgozó üzemek, a szénégetés, az ólomtartalmú hulladékok, szennyvíziszapok, valamint Pb-tartalmú peszticidek.

Elsősorban az ülepedő porszemcsékre rátapadva, a levegőből kerül ólom a talajba. *A nem szennyezett talajokban* az ólomkoncentráció rendszerint 2-20 mg/kg (=ppm), fémkohók és ólomfeldolgozó üzemek közelében azonban 3000 mg/kg érték is lehetséges. Nagyforgalmú utak mentén pedig - az útközeli 10-15 m-es sávban - átlagosan 500-600 mg/kg körüli az ólomterhelés. Az utóbbi években az ólommentes hajtóanyagok elterjedése óta, a közúti forgalomból eredő emisszió lényegesen csökkent.

A legtöbb szervesen Pb^{2+} -vegyület (karbonát, szulfát, szulfid, foszfátok) oldhatósága kicsi.

Az ólom megkötődése, viselkedése a talajban. A talaj sajátságaitól függően változik a kötési formák aránya. Oldhatósága és koncentrációja a talajoldatban a pH-tól, a kolloidok mennyiségétől és minőségétől függ elsősorban. Szerves komplexek képződése és specifikus adszorpciós folyamatok révén az ólom a legerősebben lekötött fém. Leginkább Fe- és Mn-oxidok adszorbeálják. Nagyon immobil, s ha a $pH > 5$ az oldhatósága elenyészően csekély. A Pb^{2+} lemosódása ezért csak igen kismértékű.

Mérsékeltén savanyú és bázikus talajokban az összes Pb-tartalom 75-85 %-a az *oxidokhoz* (különösen a gyengén kristályos oxid-hidroxidhoz) kötötten van jelen. Ha 4,5-4 alatt van a pH, megnő a kicserélhető és az oldható Pb mennyisége, de túlsúlyban van a humuszanyagokhoz kötött, nem mobilis forma (fém-szerves komplexek). A 6 pH alatt, a mindig jelenlévő oldott kelátképzők viszont a mobilizálódást segítik elő.

Nagy ólom- és foszfor-tartalmú talajokban nehezen oldható ólomfoszfátok: $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, meszes talajokban $PbCO_3$, redukciós körülmények között pedig PbS csapadék keletkezik.

1.2. Kadmium (Cd)

A Cd az emberre és az állatokra már nagyon kis mennyiségben toxikus hatású. Csontszugorodást és a vesék károsodását (funkciós zavarait) idézi elő. A belélegzett levegővel szervezetbe került nagyobb mennyiségű kadmium pedig tüdőkárosodást okozhat.

A szennyezetlen talajok Cd-tartalma < 1 mg/kg, a nagyforgalmú utak közelében 3 mg/kg körüli, a nagyvárosi parkokban pedig 0,5-5 mg/kg.

A környezet szennyeződését az ércbányászat, a fémfeldolgozás, a hulladékégetés, a csatornaiszapok, egyes foszfortrágyák talajba vitele, s a közlekedés okozza. A közlekedésből eredő emisszióknak két fő forrása van: a gumibroncsok kopásából származó por (20-90 mg Cd/kg abroncs) és a dízelolaj Cd-tartalmú égéstermékei.

A porszemcsékkel és a gázokkal a levegőbe jutott Cd világviszonylatban kb. 8000 t/év. (Közép-Európában a terhelés 1,5-35 g/ha/év). A Cd-nak több mint 80 %-a a légköri csapadékkal, oldott állapotban kerül a talajba.

A kadmium kémiaiilag szoros rokonságban van a cinkkel, így terheletlen talajokban és a kőzetekben egy relatíve állandó Zn/Cd arányt találunk.

A Cd^{2+} viselkedése a talajban. Növekvő pH értékkel nő a Cd^{2+} adszorpciója (és az adszorbeált mennyiség), az oldatbeli koncentráció pedig csökken. A pH 7 körül mérhető igen alacsony érték erősen megnő, ha a pH kisebb 6,5-6-nál. Semleges és lúgos talajban jelentős a Cd (és más nehézfémek) specifikusan adszorbeált formájának részaránya, ha viszont a pH < 6,5 a nem specifikus adszorpció kerül előtérbe. Olyan talajokban, amelyekben a pH = 5, az összes Cd-nak már több mint 30 %-a nem specifikusan, a növények számára hozzáférhető formában adszorbeálódik.

Bár a Cd a gyenge komplexképző nehézfémek közé, tartozik, a humuszanyagok savanyú közegben jobban csökkentik a Cd felvehetőségét, mint az ásványi komponensek. Az oldható szerves komplexképzők azonban elősegítik a Cd^{2+} és más nehézfémek oldatba jutását. A klorid- és a szulfát-ionok koncentrációja is számottevően befolyásolja a Cd-oldhatóságát, mivel mindkét anionnal stabil oldható komplexet képez. Emiatt, az utakra kiszórt só hatására és KCl-dos trágyázás után, a felső talajrétegben jelentős Cd-mobilizálódás indulhat meg. A klorid ionokkal létrejövő, Cd-komplexek: a $CdCl^+$, $CdCl_2^0$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$; a szulfát-ionokkal pedig főként $CdSO_4^0$ képződik. A szulfát-ionok hatása azonban kisebb, mint a Cl^- ionoké.

Rosszul oldódó Cd vegyületek: a $CdCO_3$, a lúgos közegben (pH > 8,5 esetén) képződő $Cd(OH)_2$; és anaerob környezetben a CdS.

Redukciós körülmények között már nagyon kevés S^- jelenlétében is CdS, nagy $CaCO_3$ tartalmú talajban pedig $CdCO_3$ csapódik ki.

A Cd, a Zn-hez hasonlóan a relatíve könnyen mobilizálható, felvehető, szállítható fémek közé tartozik.

1.3. Nikkel (Ni)

A nikkelt az acélipar, a galvánipar és az elektromos ipar hasznosítja. Ezekből a forrásokból főként az ipari szennyvizekbe; a kommunális szennyvíziszapokból és komposztokból pedig közvetlenül a talajra/talajba kerül a nikkelt. A kőolaj és a nikkeltartalmú üzemanyagok elégetésénél mérgező *Ni-karbonil* jut a levegőbe. Az 1950-es évek óta megnövekedett Ni-emisszió összefügg az olaj nagymértékű (és fokozódó) felhasználásával.

A nikkelt néhány állatfaj számára essenciális nyomelem, s nagyon kis koncentrációban a növényélettani hatása is kedvező. A táplálékokkal felvett nikkelt káros hatását embereknél sem tapasztalták, a nikkelporok (Ni-oxid, -szulfid, -karbonát por) és a nikkelt-karbonillal szennyezett levegő tartós belélegzése viszont tüdőkárosodást okoz.

A nem szennyezett talajok általában 5-50 mg/kg (ppm) nikkelt tartalmaznak. Fémolvasztók és Ni-feldolgozó üzemek környezetében azonban a feltalaj szennyezettsége 1000-5000 mg Ni/kg értéket is elérhet.

A nikkelt viselkedése a talajban. A Ni^{2+} mobilis és nem mobilis formái közötti arányt is döntően a talaj kémhatása szabja meg. Ha a $\text{pH} < 6$, jelentősen megnő az oldatban a Ni^{2+} mennyisége, s elsősorban a Ni^{2+} , NiSO_4^0 , NiHPO_4^+ és az oldható szerves Ni-komplexek dominálnak. Lúgos talajban pedig a Ni^{2+} , NiCO_3^0 és a NiHCO_3^+ ionformák vannak oldatban. Hidroxokomplex (NiOH^+) csak akkor képződik, ha $\text{pH} > 8$. A Ni adszorpciója főként az agyagásványokon, valamint a Fe- és Mn-oxidokon/hidroxidokon következik be. Redukáló közegben pedig NiS csapadék válhat ki.

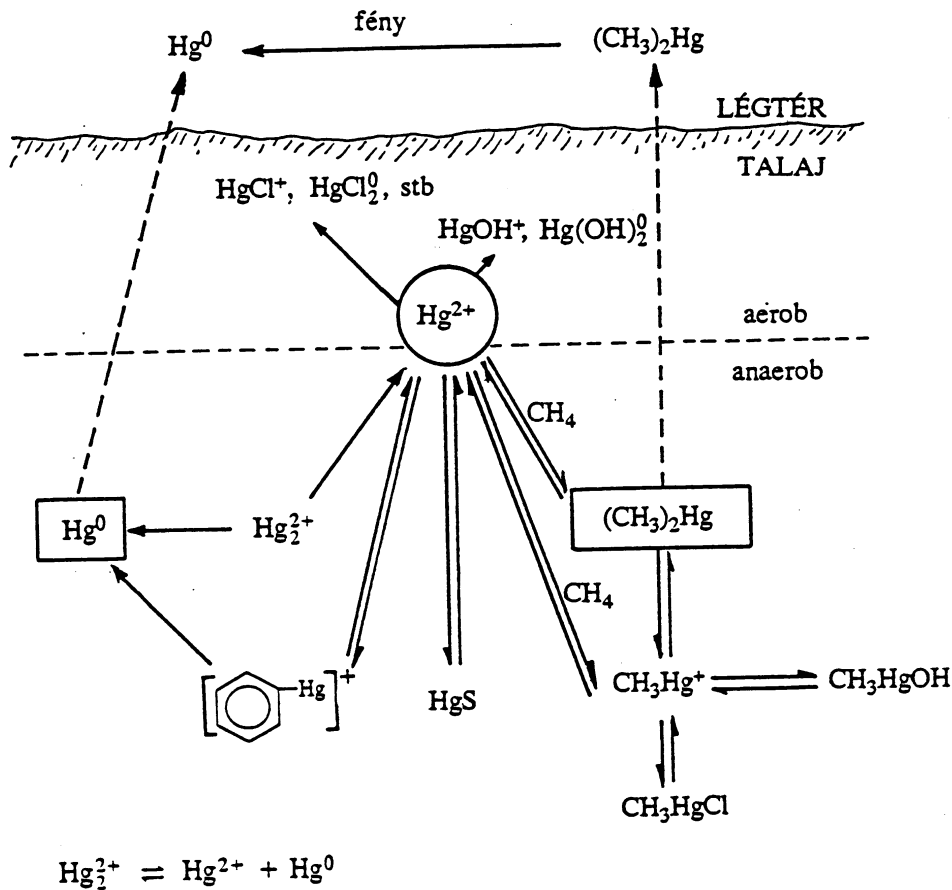
A Ni-koncentráció a növényben összefügg a talaj oldható és kicserélhető Ni^{2+} -tartalmával. Meszezés és szerves anyag bevitelle csökkenti a talajban a mobilis Ni-koncentrációt, s így a növény által felvett Ni^{2+} mennyiségét.

1.4. Hígany (Hg)

A hígany gőze és oldható vegyületei rendkívül mérgezőek. A talajba, a felszíni vizekbe és a levegőbe főként a fa- és fémfeldolgozó iparból, a komposztált lakossági hulladékok és csatornaiszapok kijuttatásával, Hg-tartalmú fungicidekkel, szemétegetéssel, s a kőolaj elégetésekor kerül hígany. (A kőolaj 0,002-50 mg/kg körüli Hg-t tartalmaz).

A nem szennyezett és a csak kevésbé terhelt talajok Hg-tartalma legtöbbször kevesebb, mint 0,1 mg/kg száraz talaj. Ipari és városi területeken 0,1-0,4 mg Hg/kg, szennyezett területeken pedig ~ 7-10 mg/kg a híganykoncentráció.

A Hg és a talaj kölcsönhatása. A redoxi viszonyoktól függően a higany különböző oxidációs fokozatokban jelenik meg: $\text{Hg}^0(0)$, $\text{Hg}^{2+}(+2)$, $\text{Hg}_2^{2+}(+1)$. Talajbani viselkedése nagymértékben függ a: $\text{Hg}_2^{2+} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$ egyensúlyt meghatározó körülményektől. (Az egyenletben feltüntetett formák közül Hg_2^{2+} ionok a környezetben csak közttermékként fordulnak elő). A biológiai folyamatokban - megfelelő körülmények között - alkil-Hg és fenil-Hg vegyületek is keletkeznek. Képződésük a redoxiállapottól függ (3. ábra).



3. ábra. A higany kémiai és biológiai transzformációja a talajokban (Davis, 1980; módosítva)

A metil-Hg [CH_3Hg^+] és a dimetil-Hg [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$] egymáshoz viszonyított arányát a közeg kémhatása szabja meg. Ha a $\text{pH} < 7,8$ a stabilis CH_3Hg^+ , ha pedig $\text{pH} > 7,8$ az illékony $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ forma dominál.

A higany fontosabb formái három nagy csoportba tartoznak, és pedig

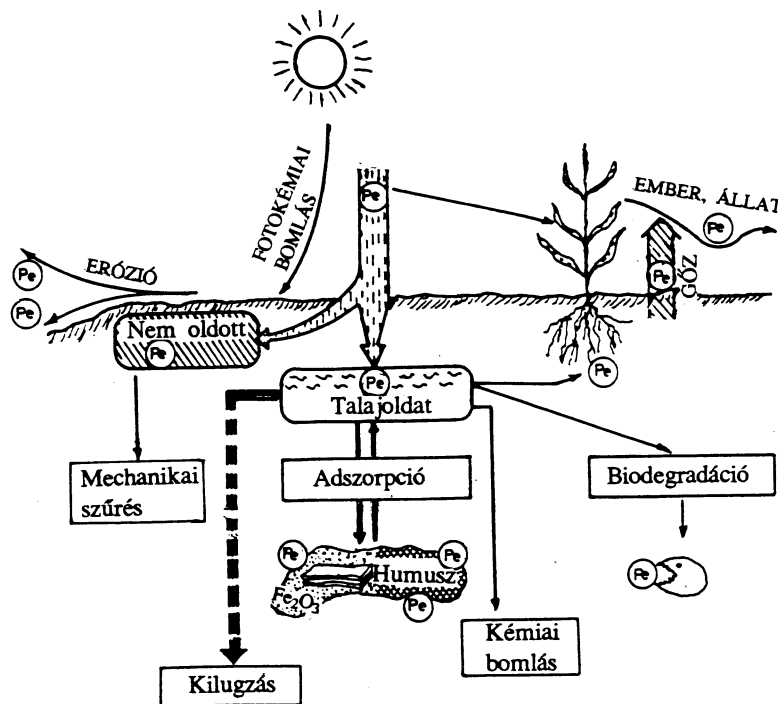
- illékony anyagok: Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$,
- oldatbeli formák: Hg^{2+} , az oldható szerves-Hg komplexek, és a HgX_2^0 , HgX_3^- , HgX_4^{2-} (ahol $\text{X} = \text{OH}^-$, vagy Cl^-),
- nem oldható vegyületek: CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH , HgS , humusz-Hg komplexek.

A Hg^{2+} ionokat, s a higanygőzt az ásványi és a szerves kolloidok erősen adszorbeálják. Az adszorbeált higany nagy része nem kicserélhető. A szerves anyagokkal kialakított stabil komplexkötés megakadályozza a Hg elpárolgását, kimosódását és gátolja a növények általi felvételt. Ha a talaj pH-ja kisebb, mint 4, a szerves anyagok Hg-megkötő képessége nagymértékben lecsökken.

A higanyt - rendkívül gyenge mozgékonyasága miatt - a természetű növények csak kismértékben tudják kivonni a talajból. Ezért a növények Hg-tartalma rendszerint kicsi ($< 0,04$ mg Hg/kg sz.a.). Az erdei gombák viszont - Brümmer szerint - nem szennyezett talajokból is nagy mennyiséget akumulálnak (kb. 21,5 mg Hg/kg sz.a.).

2. SZERVES SZENNYEZŐANYAGOK

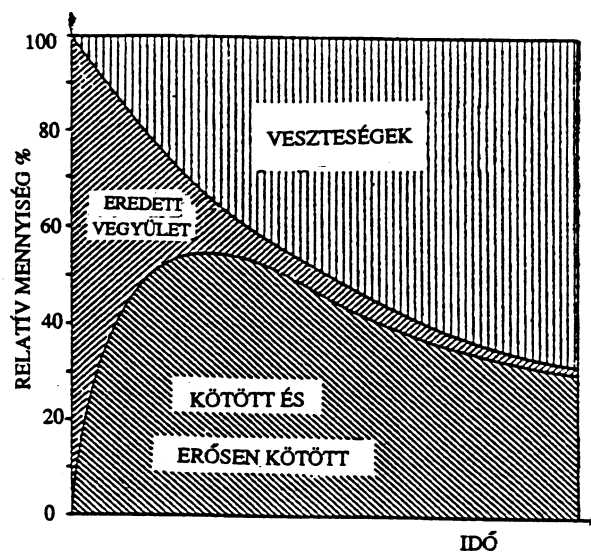
A szerves szennyezőanyagok többsége a talaj folyékony, szilárd és gázfázisában egyaránt előfordulhat. A fázisok közötti megoszlásukat és további sorsukat alapvetően a vegyület tulajdonságai (elektronszerkezete, vízzoldhatósága, halmazállapota, stb.), valamint a talaj sajátosságai szabják meg. A 4. ábrán vázolt lehetséges folyamatok közül, egyes anyagoknál a lemosódás, másoknál a bomlás vagy a gázképződés játszik meghatározó szerepet.



P_c=pesticid vagy egyéb szerves mikroszennyező

4. ábra. A szerves mikroszennyezők sorsa a talajban (Filep, 1998)

A talajba került szerves vegyület koncentrációja (lebomlás/átalakulás, növény általi felvétel, gázképződés, kilugzás következtében) idővel fokozatosan csökken. Az általános tendenciákat az 5. ábra mutatja.



5. ábra. A talajba került szerves szennyeződések átalakulásának, időbeli csökkenésének vázlata (Führ et. al., 1991)

A szerves szennyezők nagy része az állati szervezetekre méregként hat. Toxikus hatásuk nemcsak a szájon keresztül, hanem belélegezve, vagy a bőrön át felszívódva is érvényesülhet.

A talajba csak kis mennyiségben bekerülő toxikus anyagokat (pesticidok, szerves oldószerek, poliklórozott bifenilek, policiklikus aromás szénhidrogének, stb.) összefoglalóan szerves **mikroszennyezőknek** nevezzük.

2.1. Pesticidok

A különböző funkciójú és változatos szerkezetű pesticidok közül a mezőgazdaságban a *herbicideket* (gyomirtó szereket) és az *inszekticideket* (rovarölő szereket) használják nagyobb mennyiségben.

Néhány jellegzetes pesticid - vegyülettípus szerinti - csoportosítása a 2. táblázatban, az alapvegyületek, ill. az egyszerűbb származékok képlete a 6. ábrán látható.

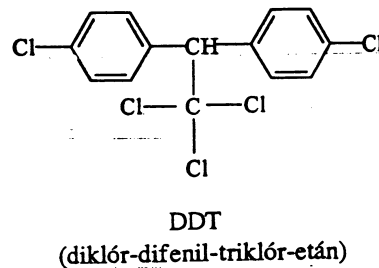
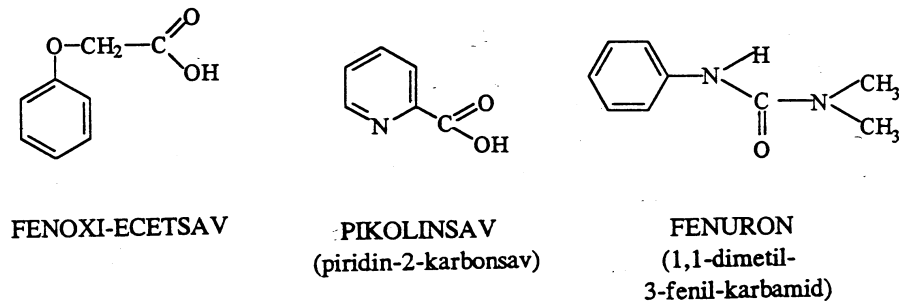
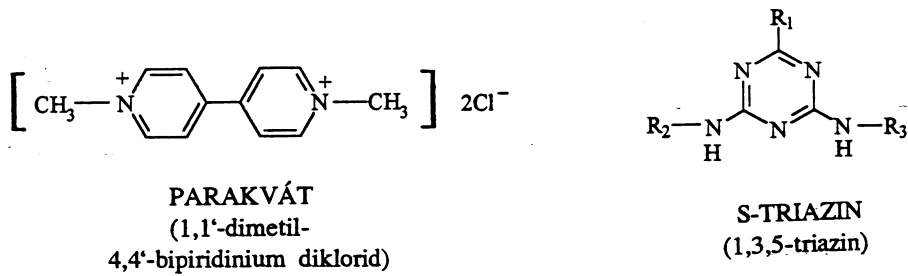
A pesticidok és egyéb szerves mikroszennyezők a *talajoldatban* kationok, anionok vagy poláris és nem poláris molekulák formájában lehetnek jelen.

Kation típusú herbicidek a biperidinium-kationok sói: a dikvát (diquat) és a parakvát (paraquat). (A dikvát a „Reglone”, a parakvát a „Gramoxone” márkajelzésű készítmény hatóanyaga). Vízen igen jól oldódnak és erősen kötődnek a talajkolloidokhoz. Savanyú talajban, a kolloidok pH-függő töltéseinek

protonálódása (az ioncsere kapacitás csökkenése) miatt, az adszorpció kisebb mértékű, mint semleges és lúgos kémhatás esetén.

2. táblázat. A talajba kerülő fontosabb peszticid-típusok (H = herbicid; I = inszekticid)

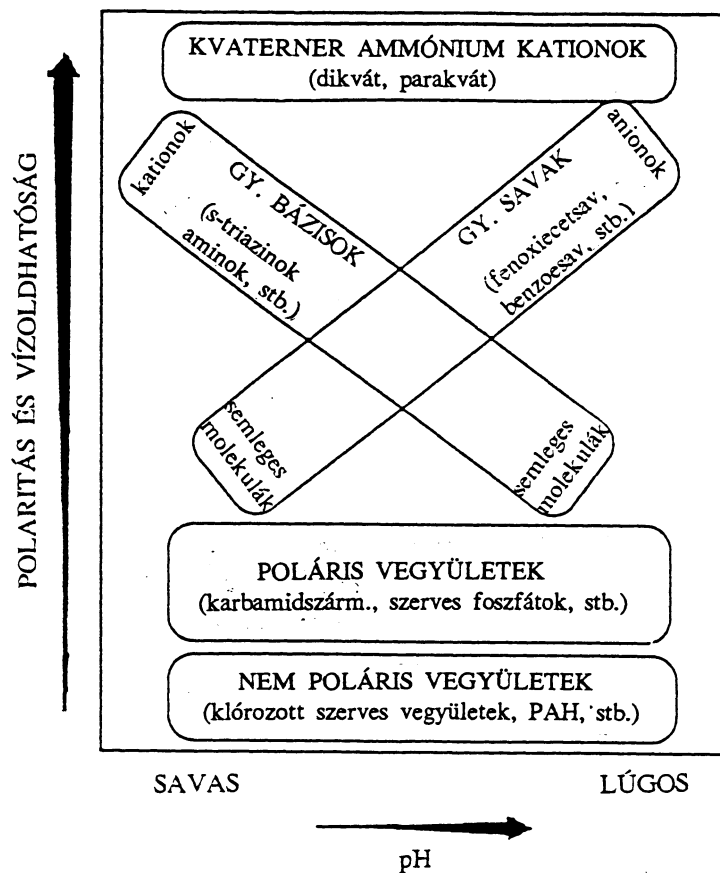
Kationok	Gyenge bázisok	Gyenge savak	Apoláris vegyületek
Bipiridinium sók: - dikvát (H) - parakvát (H)	s-triazinok: - antrazin (H) - simazin (H) - terbutrin (H) - metribuzin (H)	Fenoxi-ecetsav származékok: - 2,4-D (H) - MCPA (H) - 2,4,5-T (H) Benzoesav származékok: - dikamba Pikolinsavszárm.: - pikloram (H)	Halogénezett szénhidrogének: - aldrin (I) - dieldrin (I) - lindan (I) - heptaklór (I) - DDT (I) Karbamid származékok: - monuron (H) - diuron (H) - linuron (H) - karbaril (I)



6. ábra. Néhány peszticid alapvegyületének képlete

Megfelelő pH-tartományban, a gyenge bázis és gyenge savkarakterű peszticidek enyhén poláris molekulái is ionizálódnak. *A gyenge bázisok* (pl. az s-triazinok, s-triazolok, szerves aminok) savanyú közegben protont vesznek fel, s kationként viselkednek. Semleges és lúgos talajokban viszont nincsenek ionos állapotban, ezért jóval gyengébben adszorbeálódnak (molekulaadszorpció). *A gyenge savak* (pl. a fenoxi ecetsav, a halogénezett alifás karbonsavak) pedig savas közegben semleges molekulák, gyengén lúgos és lúgos kémhatásnál azonban protonvesztéssel anionokká alakulnak (7. ábra). A főként negatív töltésű talajkolloidok a nem disszociált molekulákat gyenge fizikai erőkkel kötik, az anionos formákat pedig taszítják. A gyenge szerves savak (2-4 D, dikamba, pikloram, stb.) molekulái tehát számottevő mennyiségben csak savanyú kémhatású és nagy szervesanyag tartalmú talajokban adszorbeálódnak.

A nem poláris molekulákból álló vegyületek vízben gyengén, vagy gyakorlatilag nem oldódnak, s az említetteknél jóval gyengébben (van der Waals erőkkel) és jóval kisebb mértékben kötődnek a talaj szilárd fázisához. Ezeket elsősorban humuszanyagok hidrofób gyökei, hidrofób felületelemei (pl. a humuszsavak alifás oldalláncai, s a lipidszerű komponensek) tudják adszorbeálni. A poláris és apoláris molekulák töltését és adszorpcióképességét a közeg kémhatása nem befolyásolja (7. ábra).



7. ábra. A közeg pH-jának hatása a szerves molekulák töltésére és polaritására

A különböző peszticidek adszorpciós affinitásának egyszerű becslése a megoszlási koefficiensek (k_d) alapján lehetséges:

$$k_d = \frac{\text{a peszticid adszorbeált mennyisége, mg/kg}}{\text{a peszticid koncentrációja az egyensúlyi oldatban, mg/l}}$$

Adott rendszerben minél nagyobb egy komponens megoszlási koefficiense, annál nagyobb mértékű az adszorpciója. Mivel egy anyag mozgékonyasága fordítva arányos az adszorpcióképességével, a k_d alkalmas a különböző peszticidek mobilitásának összehasonlítására (3. táblázat). A felhalmozódás vagy kimosódás veszélyének megítéléséhez azonban, a mozgékonyaságon kívül, figyelembe kell venni a vegyület perzisztenciáját is. A peszticidek *átlagos perzisztenciája* a talajban a következőképpen alakul:

- *kicsi* (< 3 hónap); pl. 2,4 - D; 2, 4, 5,-T; MCPA;
- *közepes* (3-12 hónap); diuron, dikamba, linuron, atrazin, simazin,
- *nagy* (1-3 év); heptaklór, lindan (HCH);
- *igen nagy* (> 3 év); DDT, dieldrin.

A nagy stabilitású, nagy mértékben perzisztens vegyületek - annak ellenére, hogy használatukat sok országban évtizedekkel ezelőtt betiltották - a környezetben ma már mindenütt előfordulnak. A DDT pl. megtalálható az emberi/állati zsírszövetekben, a tengervízben, a tengeri élőlényekben, s még az Antarktison is kimutatható. A szétterjedésben, más tényezők mellett, a tápanyagok természetes körforgalma is jelentős szerepet játszott.

Magyarországon a DDT alkalmazása 1969 óta, a dieldrin forgalmazása pedig 1970 óta tilos.

3. táblázat. A peszticidek relatív mozgékonyasága a talajban (több szerző alapján)

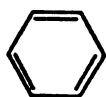
		Növekvő mobilitás →				
		igen kicsi	kicsi	mérsékelt	nagy	igen nagy
Növekvő mobilitás ↓	DDT		Linuron	Simazin	2,4-D	Dikamba
	Heptaklór		Diuron	Atrazin	MCPA	Trikamba
	Parakvát		Terbutrin	Monuron	Pikloram	
	Dieldrin			2,4,5-T		
	Dikvát			Fenuron		
	Lindán (HCH)					

2.2. Nem peszticid jellegű szerves mikroszennyezők

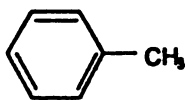
2.2.1. Klórozott alifás szénhidrogének. Pl.

- metilklorid: CH_3Cl
- kloroform: CHCl_3
- triklóretilén: $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$.

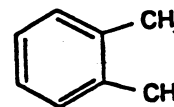
2.2.2. Kis molekulatömegű aromás oldószerek. Pl.



benzol



toluol



xilol
(dimetilbenzol)

2.2.3. Klórozott aromás vegyületek

Az ide tartozó, apoláris molekulákból felépült, poliklórozott bifenilek (PCB) és policiklikus aromás szénhidrogének (PAH) vízben igen gyengén, de apoláris oldószerekben meglehetősen jól oldódó hidrofób anyagok, ezért az emberi és állati szervezetbe jutva, a zsírszövetekben feldúsulhatnak.

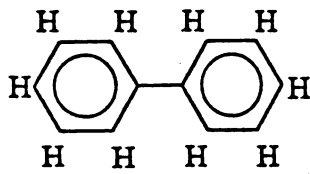
2.2.3.1. Poliklórozott bifenilek és származékaik

A poliklórozott bifenilek kizárólag ipari eredetűek. Vízben gyakorlatilag nem oldódó, hidrofób anyagok. Nagy viszkozitásuk, termikus és kémiai stabilitásuk miatt - többek között - hidraulikai folyadékokban, szigetelő- és hűtőközegként használhatók. Annak ellenére, hogy a fejlett országokban a gyártásuk mintegy másfél évtizede megszűnt, a környezetben majdnem mindenütt jelen vannak. Egyrészt a PCB-tartalmú „fáradt” hulladékokból (párolgással) jelentős mennyiségben kerülnek a levegőbe, s onnan a talajra, másrészt a DDT bomlástermékének a DDE-nek (diklór-difenil-diklóretilén) átalakulása révén is képződnek. A PCB-eket elsősorban a humuszanyagok hidrofób felületrészei tudják adszorbeálni (hidrofób adszorpció).

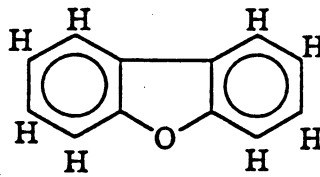
Hasonlóan a DDT-hez, elsősorban a zsírszövetekben akkumulálódnak, fiziológiailag a DDT-nél is lassabban bomlanak le. Mind az emberi, mind az állati szervezeteket (az idegrendszert, s az anyagcsere-szerveket) nagymértékben károsítják. Globális környezetszennyezőnek tekinthetők, a legkülönbözőbb élőszervezetekben kimutathatók.

Különböző égési folyamatoknál (szeméttégetés, erdőégés, stb.) a PCB-ből és más *klórozott* vegyületekből nagy stabilitású, rendkívül toxikus *poliklórozott dibenzo-furánok* (PCDF) és *poliklórozott dibenzo-dioxinok* (PCDD) képződnek.

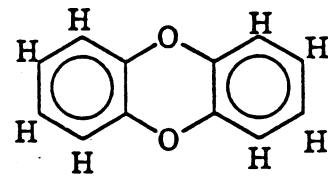
Az alapvegyületek általános képlete:



bifenil



dibenzo-furán



dibenzo-dioxin

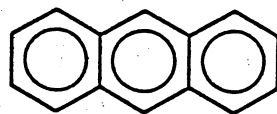
A PCB-k összegképlete: $C_{12}Cl_xH_{(10-x)}$; a PCDF-ok összegképlete: $C_{12}Cl_yH_{(8-y)}O$.

A leginkább mérgező izomerek a 2, 3, 7, 8-tetraklór származékok (a TCDF és a TCDD).

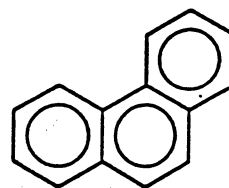
2.2.3.2. Policiklikus aromás szénhidrogének

A *policiklikus aromás szénhidrogének (PAH)* három vagy több kondenzált aromás gyűrűt tartalmazó hidrofób, rezisztens anyagok. A vegyületcsoport több tagjának rákkeltő hatása is bizonyított. A kőolaj képződése során, valamint a tüzelő- és üzemanyagok (tűzifa, szén, gázolaj, benzin) elégetésekor, vagy erdők, láppterületek, stb. égésekor keletkeznek. Mindig megtalálhatók a füstgázokban, a cigarettafüstben és a gépjárművek kipufogó gázában. Az égéskor/égetéskor képződő PAH a porszemcsékre tapadva, a légáramlással együtt mozog, majd a légköri üledékek kísérőanyagaként bekerül a talajba és a felszíni vizekbe. Egyes területeken (kőolajvezetékek, kőolajfinomító üzemek, gázgyárak környékén) különösen nagy a PAH-szennyezés veszélye. A PAH vegyületek talaj általi adszorpciója is a humusztartalommal és a humusz minőségével van szoros összefüggésben.

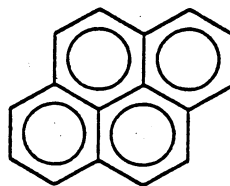
A vegyületcsoport ismertebb képviselői: az antracén, fenantrén, pirén és a benz(a)pirén:



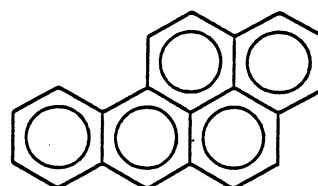
antracén



fenantrén



pirén



benz(a)pirén

A PAH vegyületek közül, a *benz(a)pirén* karcinogén hatása a legrégebben ismert. A tetőfedőknél, akik munkájuk során a kátránygőzökkel jelentős mennyiséget lélegeznek be, a benz(a)pirén toxicitását meggyőzően bizonyították. A cigarettafüst károsító hatását is a benz(a)pirén tartalomnak tulajdonítják.

A három gyűrűt tartalmazó PAH-vegyületek perzisztenciája kicsi (kb. 6 hónap alatt lebomlanak a talajban), a nagyobb kondenzáltságú tagok (a benz(a)pirén és mások) ellenben nagyon kismértékben oldódnak, a mikrobiológiai lebontásuk is csekély.

2.3. Olajipari termékek

A talajokba esetenként nagy tömegben bejutó szerves folyadékok közül legáltalánosabbak: a kőolaj, a belőle készített termékek és az un. fāradt olajok.

A nyersolaj különböző szerkezetű és molekulatömegű alifás (paraffinok), aliciklikus (pl. cikloparaffinok, naftének) és aromás szénhidrogének (benzol, toluol, piridin, stb. és származékaik) elegye. Feldolgozása során öt termékcsoporthat állítanak elő:

- folyékony gázok,
- benzinek,
- közepolajok (dízelolaj, fűtőolaj),
- kenőolajok,
- nehéz fűtőolajok és a bitumen.

Talajszennyeződés gyakran előfordul a kőolaj kitermelése, feldolgozása, az olaj és az egyes termékek (továbbiakban: olaj) szállítása, szakszerűtlen tárolása folyamán. A káros hatás függ a szennyeződés mértékétől, a kiömlött anyag tulajdonságaitól és a környezeti feltételektől (talajadottságok, talajvíz mélysége, éghajlat, időjárás).

A nyersolajtermékek közül a benzin, a középpárlatok és a kenőolajok okozhatnak nagyobb mértékű talajszennyeződést. A folyékony gázok ugyanis a beszivárgás előtt jórészt elpárolognak, a nehéz olajok és a bitumen pedig be sem tudnak szívódni a talajba. A környezeti ártalom terjedése szempontjából legveszélyesebbek a vízben oldódó mozgékony vegyületek, mert könnyen bekerülnek a talajvízbe és a vízgyűjtőkbe is.

2.3.1. Az olaj szétterjedése a talajban

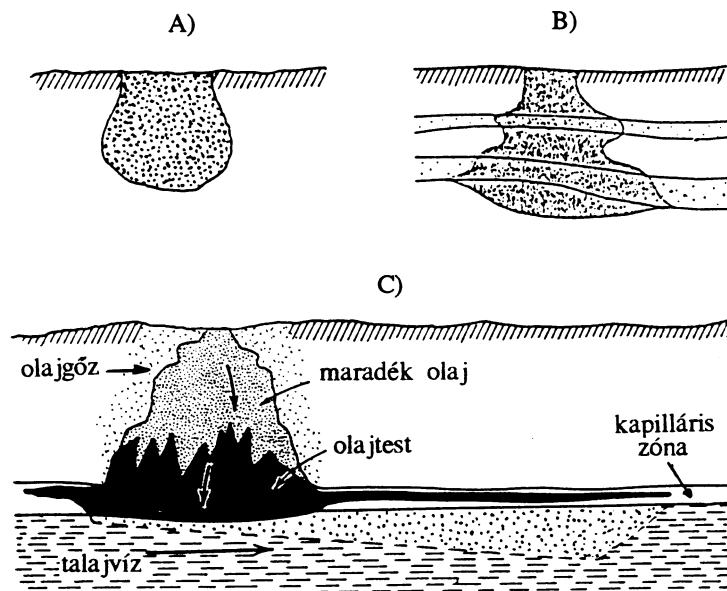
A talajra/talajba kerülő olaj behatol a talaj pórusaiba, majd ott a gravitációs és a kapilláris erők hatására továbbmozog. A beszivárgás mélységét és az átitatott zóna (az un. olajtest) alakját számos tényező befolyásolja. Ezek közül a legfontosabbak:

- a talaj tulajdonságai (olajvisszatartó képessége, rétegezettsége, a rétegek olajáteresztő képessége),
- az olaj mennyisége, minősége és az, hogy
- adott térfogatú szennyezőanyag mennyi idő alatt jut a talaj felszínére.

Homogén, egynemű talajban az olaj által átítatott zóna közel szabályos (8.ábra.A). A talaj rétegezettsége azonban - az egyes rétegek különböző áteresztő-képessége miatt - lényegesen módosítja a szabályos profilt (8. ábra.B). Ha a leszívárgás intenzitása nagyobb, mint az adott talajréteg olajáteresztő képessége, a függőleges irányú mozgás lefékeződik vagy megszűnik, s a réteg fölött megnő (vagy uralkodóvá válik) a folyadék oldalirányú mozgása.

A függőleges és vízszintes irányú szétterjedésre, az olajtest alakjára, jelentős hatással van az is, hogy milyen gyors a szennyezőanyag utánpótlása. Ha pl. egy tartályból csak lassan, de nagymennyiségű olaj szívárog ki, egy jó áteresztő-képességű talajban jelentős mélységbe juthat el, a vízszintes irányú szétterjedése azonban kicsi. Ha ugyanilyen mennyiség egyszerre ömlik ki, akkor a vízszintes irányú terjedés lesz az uralkodó.

A szivárgás folyamán az áteresztő pórusokban összefüggő olajfázis jön létre, a folyamat végén pedig a talaj olajvisszatartó képességének megfelelő mennyiség marad meg az átítatott rétegekben. A visszatartott anyag zöme, mint maradvány forma a talajrészecskék felületén bevonatként és a pórusok egy részében található (*maradék olaj*), a levegővel telt pórustérben pedig az illékony vegyületek gőze van jelen.



8. ábra. Az olaj szétterjedése a talajban

Ha a beszivárgó olaj mennyisége nagyobb, mint amennyit a talajvíz fölötti rétegek vissza tudnak tartani, a szivárgás egészen a talajvízig terjed. A mozgás azonban a víztükör fölötti „támaszkodó” kapilláris zónában - a kapillárisok nagy víztelítettsége miatt - lelassul. Ezért az olaj itt jelentősen feldúsul és egy összefüggő önálló fázist képez. További szivárgás esetén pedig a talajvíz felszínén olajlencse is kialakul (8. ábra C).

A beszivárgó olaj tehát különböző mozgékonyaságú formákban és a talaj mindhárom fázisában jelen lehet. Előfordul, mint

- önálló folyékony fázis a pórustérben,
- a talajrészecskékhez kötött formában,
- elkülönülten egyes pórusokban,
- a talajnedvességben oldott szennyeződésként,
- a talajlevegőben gőz állapotban,
- a talajvízen úszó olajlencse formájában, s
- a talajvízben oldott szennyeződésként.

2.3.2. Az olajszennyeződés szétterjedésének becslésére szolgáló paraméterek

2.3.2.1. Az olaj mozgékonyasága

A talajban az olajtermékek mozgékonyasága - egyébként azonos körülmények esetén - elsősorban a dinamikai viszkozitásuktól függ, az egyes komponenseké, pedig a vízdoldhatósággal és az illékonyasággal van szoros összefüggésben.

A különböző szerves folyadékok egyes fizikai jellemzőit és vízhez viszonyított relatív mozgékonyaságát áttekintve (4. táblázat) kitűnik, hogy porózus közegben a viszkózus dízelolaj, valamint a nehéz fűtőolaj, s a nyersolaj sokkal lassabban, a benzint viszont gyorsabban mozog, mint a víz.

Mivel az olaj legtöbb komponense hidrofób és csak gyengén vízdoldható, a mozgást fékező adszorpció is (ugyanúgy, mint az apoláris molekulákból álló egyes peszticideknél) főként a hidrofób kötőerőknek tulajdonítható.

4. táblázat. Néhány szerves folyadék fizikai jellemzői és a vízhez viszonyított relatív mozgékonyasága 20°C-on

Anyag	Sűrűség g/cm ³	Oldhatóság vízben g/kg	Dinamikai viszkozitás mPa · s	Relatív mozgékonyaság
Víz	0,9982	-	1,005	1
Benzin	0,725-0,785	50-500	0,65	1,54
Dízelolaj	0,82-0,86	4-50	2,8-6,4	0,36-0,15
Fűtőolaj	0,92-0,95	-	21-34	0,05-0,03
Nyersolaj (Kuvait)	-	-	15	0,067
Tetraklórmetán	1,555	-	0,969	1,62
o-diklórbenzol	1,306	1,34	1,0656	1,23
Benzol	0,8790	1,78	0,652	1,36

2.3.2.2. A talaj olajáteresztő képessége.

Ha két egymással nem elegendő folyadék (pl. olaj és víz) van egyidejűleg a talajban, mindkét folyadékra nézve kisebb az áteresztőképessége annál, mint amikor az adott folyadék csak egyedül van jelen. Ebből következően a talajnak az olajat, s egyéb folyékony szénhidrogéneket áteresztő képessége a víztartalomtól függően, illetve a vízáteresztő képessége olajtartalomtól függően is változik. A változás mérőszáma az ún. *relatív áteresztőképesség*, ami csak az egyik folyadék jelenlétében mérhető áteresztőképesség %-ában (vagy annak törtrészeként) kifejezett jellemző. A vizsgálatok szerint az olajra vonatkozó relatív áteresztőképesség annál nagyobb, minél nagyobb a pórustérben az olaj részaránya és minél kevesebb a vízé.

2.3.2.3. A talajok olajvisszatartó képessége.

A talajok olajvisszatartó képessége a szemcseösszetételtől, az össz. porozitástól, a pórusméret megoszlástól, a humusztartalomtól és a szerves folyadék (olaj) tulajdonságaitól függ elsősorban, értékét azonban a talaj nedvességtartalma is módosítja. A finomszemcsés talajokban általában több olaj marad vissza, mint a durvább textúrájúakban. A könnyű, kis viszkozitású termékek (benzinek) pedig kevésbé kötődnek meg, mint a nagyobb viszkozitású olajok.

Néhány szemcsehalmaz kerozin-visszatartó képessége pl. a következő: homokos kavics 8 liter/m³, durva homok 15 liter/m³, közepes-finom homok 25 liter/m³, finom homok 30 liter/m³, iszap 40 liter/m³.

Olajszennyezés által veszélyeztetett és/vagy szennyezett területeken célszerű a talaj olajvisszatartó képességét (OK_i) laboratóriumban meghatározni. A kísérleteket bolygatatlan szerkezetű talajmintákkal

és a tényleges vagy potenciális szennyezőanyagokkal kell végrehajtani. A kapott értékek felhasználásával (a kifolyt mennyiség ismeretében) becsülni lehet a szennyeződött talaj térfogatát:

$$V_{\text{sz}} = \frac{V_{\text{ol}}}{p' \cdot \text{OK}_t},$$

ahol V_{sz} = az elszennyeződött talaj térfogata, [m³],

V_{ol} = a kifolyt olaj térfogata, [m³],

p' = a talaj porozitása, viszonyszám (pórus %/100),

OK_t = a talaj olajvisszatartó képessége, [m³ olaj/ m³ talaj].

Az olaj beszivárgásának mélysége (X) pedig

$$X = \frac{V_{\text{ol}}}{A \cdot \text{OK}_t \cdot \eta},$$

amiből látható, hogy az X fordítva arányos az olajvisszatartó képességgel, a folyadék viszkozitásával és az olajáram keresztmetszetével.

Jelölések:

X = a behatolási mélység, m

A = a lefelé, hatoló olajáram keresztmetszete, m²

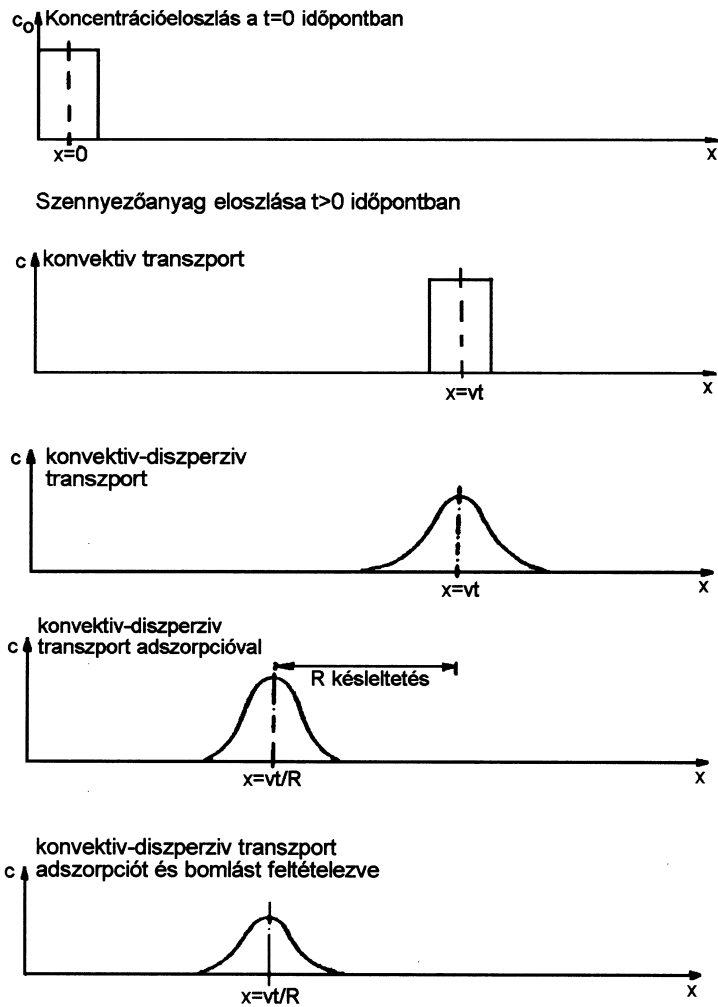
η = a folyadék dinamikai viszkozitása. (A benziné: 0,6; a könnyű ásványolajé: 2,0; a dízel olajé: 2,8-6,5).

3. SZENNYEZŐANYAGOK MIGRÁCIÓJA PORÓZUS KÖZEGBEN

3.1. A szennyezőanyagok migrációját befolyásoló folyamatok

A szennyezőanyagok mozgását és megkötődését a komponensek kémiai tulajdonságai, a terjedési közeg anyagi minősége és egyéb környezeti tényezők (pl. a talaj nedvességtartalma, hőmérséklete stb.) határozzák meg.

A szennyezőanyagok porózus közegbeli terjedését négy alapvető hidraulikai, fizikai és kémiai folyamat együttes hatásaként értelmezhetjük. A *konvekció* (advekció), az oldott anyagoknak a pórusokban az áramlás miatt bekövetkező mozgását; a *diszperzió*, a szennyezőanyag térbeli szóródását jelenti. Az oldat és a közeg közötti kölcsönhatások, illetve a szennyezőanyag lebomlása, degradációja is befolyásolja a közegben mozgó szennyezőanyag mennyiségét(9. ábra).



9. ábra. A transzportfolyamatok jellegzetes elemeinek hatása az oldott anyagok mozgására

3.1.1. Advektív (konvektív) anyagáramok

Az oldott anyagok vízzel való együttes áramlását - a hőtanból átvéve - konvekciónak, vagy helyesebben advekciónak nevezzük. Az advektív szennyezőanyag-áram tehát az átlagos áramlási sebesség és a koncentráció szorzata, azaz:

$$J_a = \frac{dM}{dA dt} = \bar{v}c,$$

ahol J_a az advektív szennyezőanyag-fluxus, M a szennyezőanyag kémiai mennyisége, A az áramlásra merőleges felület, t az eltelt idő, \bar{v} a szivárgási sebesség és c az oldat koncentrációja.

3.1.2. Diffúzió

A diffúzió a térbeli kémiai potenciál-különbségek hatására létrejövő tömegáram, amelyet a Fick I. törvénye ír le. A koncentráció-különbségek hatására létrejövő diffúziót közönséges diffúciónak,

míg az elektromos potenciál- vagy hőmérséklet-különbségek okozta anyagáramokat kényszerdiffúzióknak nevezzük.

A Fick I. törvény értelmében a diffúzió következtében fellépő fluxus az alábbi formában írható fel:

$$J_{\text{diff}} = \frac{dM}{dA dt} = -[D_{\text{eff}}] \cdot \nabla c,$$

ahol J_{diff} a diffúzió szennyezőanyag-fluxus, D_{eff} az effektív diffúzió-állandó és ∇ a Laplace-operátor.

A effektív diffúzió-állandó (D_{eff}) értéke porózus közegben kisebb, mint a vizes közegben mért D_0 diffúzió-állandó, a két mennyiség között fennálló kapcsolatra vonatkozó összefüggéseket az 5. táblázat mutatja be.

5. táblázat. Az effektív diffúzió-állandó kifejezése néhány szerző szerint, Shackelford és Daniel(1991) nyomán:

Képlet	Szerző
$D_{\text{eff}} = D_0 / \tau$	Gillham et al.(1984), Barone et. al.(1990)
$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \alpha / \tau$	Li és Gregory (1974)
$D_{\text{eff}} = D_0 \Theta / \tau$	Berner (1971), Drever (1982)
$D_{\text{eff}} = D_0 \Theta \alpha \gamma / \tau$	Kemper et al.(1964), Olsen és Kemper (1968), Nye (1979)
$D_{\text{eff}} = D_0 \gamma / \tau$	Porter et al.(1960)
$D_{\text{eff}} = D_0 \Theta \alpha / \tau$	van Schaik és Kemper (1966)
$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \frac{1}{\tau(1 + K_d)}$	Filep (1988) Fried és Combarous (1971) alapján
$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \frac{\Theta}{\tau^2} = D_0 \cdot \frac{1}{F}$	A tárolómérnöki gyakorlatban alkalmazott formula, ahol F a formációs ellenállási tényező

Az 5. táblázatban szereplő jelölések:

D_0 a vizes oldatban mért diffúzió-állandó

θ a talaj nedvességtartalma V%, $[L^3/L^3]$

τ a tortuozitás (labirintus-faktor, tekervényesség)

γ a negatív adszorpciós vagy anion kiszorítási faktor (≤ 1)

$\alpha = \eta_o / \eta_s$ a viszkozitási faktor (≤ 1), ahol η_o az oldószer és η_s az oldat viszkozitása

K_d a megoszlási együttható.

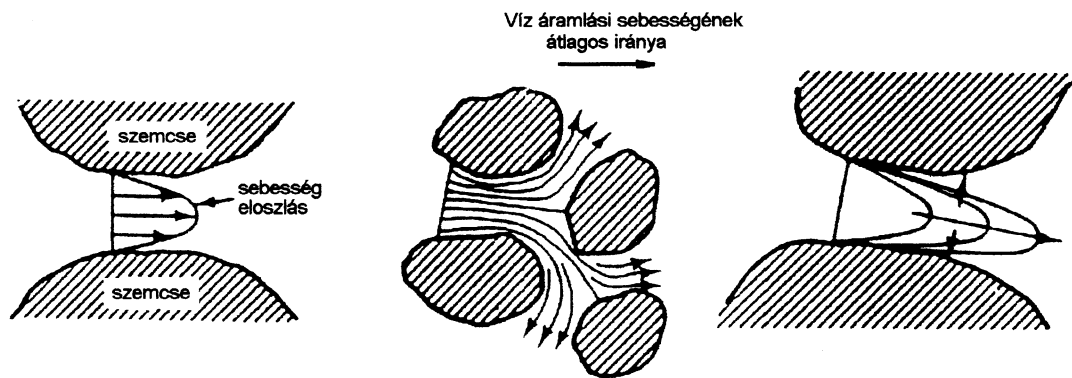
A D_0 értékét néhány ion híg vizes oldatára vonatkozóan, 25 °C hőmérsékleten, a 6. táblázatban adjuk meg Quigley és szerzőtársai (1987), valamint Lerman (1979) nyomán. A diffúzióállandó szigorúan véve nem tekinthető állandónak, mivel értéke kis mértékben függ a koncentrációtól (Shaw, 1986), és erősen függ a hőmérséklettől (Istok, 1989). Az ionok effektív diffúzióállandóját befolyásolja továbbá a közeg nedvességtartalma, illetve a közeg szerkezete, pórusméret-eloszlása (illetve az ezektől függő labirintus-hatás) (Filep, 1988). Ha az adott szennyezőanyagra és közegre vonatkozó diffúzióállandó ismeretlen, akkor átlagosan $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ közelítő értékkel számolhatunk (Kinzelbach, 1986).

6. táblázat. Néhány ion vizes oldatban mért diffúzió-állandója 25 °C-on

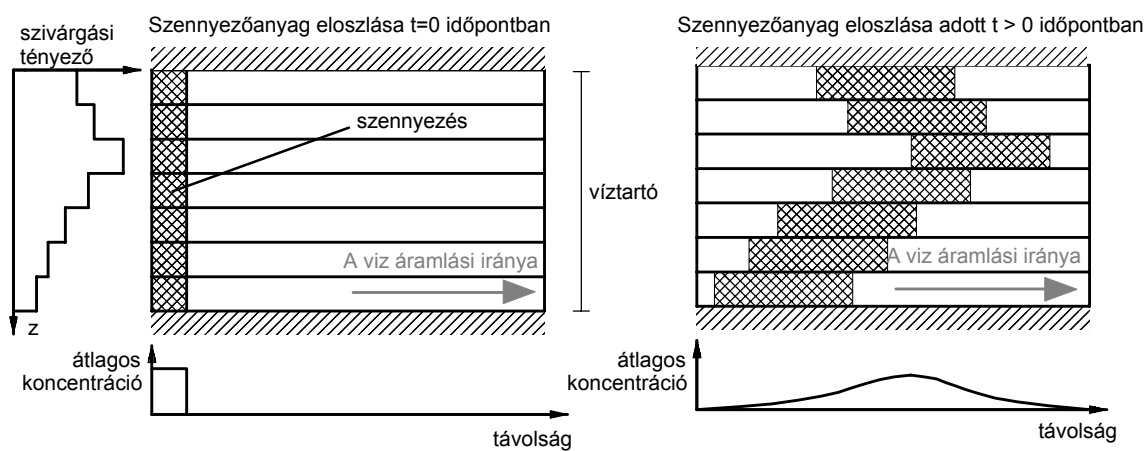
Kation	D_0 ($\times 10^{-10}$ m^2/s)	Anion	D_0 ($\times 10^{-10}$ m^2/s)
H^+	93,1	OH^-	52,7
Li^+	10,3	Cl^-	20,3
Na^+	13,3	HS^{2-}	17,3
K^+	19,6	SO_4^{2-}	10,7
NH_4^+	19,8	NO_2^-	19,1
Mg^{2+}	7,05	NO_3^-	19,0
Ca^{2+}	7,93	HCO_3^-	11,8
Mn^{2+}	6,88	CO_3^{2-}	9,55
Fe^{2+}	7,19	PO_4^{3-}	6,12
Cu^{2+}	7,33	CrO_4^{2-}	11,2
Zn^{2+}	7,15		
Cd^{2+}	7,17		
Pb^{2+}	9,45		

3.1.3. Hidrodinamikai diszperzió

A hidrodinamikai diszperzió jelenségét az áramlási sebesség nagyságának és irányának változása okozza a porózus közegen belül (10. ábra). A mechanikai diszperzió egy speciális esete az úgynevezett makrodiszperzió (11. ábra), amikor az egy vízvezető rétegen belül a függőleges irányban változó nagyságú, szivárgási tényező miatt kialakuló, egymástól eltérő áramlási sebességek okozzák a szennyezőanyag szóródását, diszperzióját.



10. ábra. A hidrodinamikai diszperziót előidéző jelenségek (Bear és Verruijt, 1987)



11. ábra. Szennyezőanyag makrodiszperziójának kialakulása (Kinzelbach, 1986)

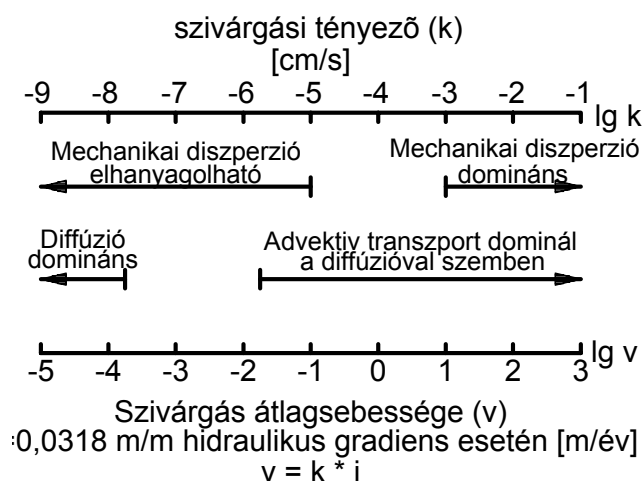
A hidrodinamikai diszperzió miatti fluxusok nagyságát az I. Fick törvény analógiájára felírva lehet számítani:

$$J_{\text{hdiszp}} = \frac{dM}{dA dt} = -[D^*] \cdot \nabla(\Theta c)$$

ahol J_{hdiszp} a hidrodinamikai diszperzió folytán kialakuló szennyezőanyag-fluxus, D^* a hidrodinamikai diszperziós tényező-tenzor, melynek elemeit a Darcy-törvényből meghatározott, lineáris pórusbeli átlagos szivárgási sebesség, valamint a szóródás mértékét megadó, léptékfüggő α_L longitudinális és α_T transzverzális diszperzivitás felhasználásával - számíthatjuk A számítás módját kézikönyvek (pl. Scheidegger, 1957) részletezik

A longitudinális diszperzivitás értéke az $\alpha_L [m] = 332 \cdot e^{-0,1(\lg L[m] - 8,4)^2}$ empirikus képlettel jól közelíthető, ahol $L[m]$ a szennyeződés terjedése által érintett térrész hosszirányú kiterjedése méter egységben (Szabó és Kovács, 1995).

A domináns transzportfolyamat a szivárgási sebességtől függ, kis szivárgási sebesség esetén a diffúzió, míg nagyobb sebességek esetén az advektív transzport és az azt kísérő hidrodinamikai diszperzió válik uralkodóvá (12. ábra).



12. ábra. A konvektív transzport, a diffúzió és a mechanikai diszperzió okozta anyagáramok összevetése a szivárgási sebesség (szivárgási tényező) függvényében (Rowe, 1987)

3.1.4. Adszorpció

Az adszorpció a szennyezőanyagok a porózus, szilárd fázis felületén történő reverzibilis megkötődését jelenti. A megkötött kémiai anyag mennyisége a pórusfolyadék koncentrációjának függvénye. Az adszorbens felületén megkötött anyag mennyiségét állandó hőmérsékleten, az oldat és a szemcsék felülete között kialakult egyensúlyi állapotban laboratóriumi kísérletek során felvett adszorpciós izotermák jellemzik. Három adszorpciós izoterma típus van: a Langmuir, a Freundlich és a lineáris (Henry) izoterma.

A Langmuir izotermát az alábbi képlet írja le:

$$q_e = Q \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e} \text{ vagy lineáris alakban } \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q} + \frac{c_e}{Q}, \text{ ahol}$$

c_e a vizsgált komponens egyensúlyi koncentrációja az oldatban [M/L³], q_e a szilárd részecskék felületén megkötött anyag mennyisége [M/M], K_L a megkötődés erősségét mutató Langmuir-együttható [L³/M] és Q a szilárd fázisnak az adott komponensre vonatkozó, maximális adszorpciós kapacitása [M/M]. A c_e/q_e hányadost a c_e egyensúlyi koncentráció függvényében ábrázolva a K_L Langmuir-együttható és a Q maximális adszorpciós kapacitás számítható. A Langmuir izoterma elsősorban a nehézfémek adszorpciójának leírására használható.

A szerves komponensek szorpcióját általánosan a Freundlich izoterma írja le a legjobban:

$$q_e = K_F c_e^n, \text{ ahol}$$

K_F a Freundlich-állandó és az n konstans a megkötés erősségével arányos tényező. A K_F és az n konstans értékét az egyenlet linearizált formájából kaphatjuk meg:

$$\log q_e = \log K_F + n \log c_e .$$

A lineáris(Henry)-izoterma esetében a részecskék felületén megkötött anyagmennyiség egyenesen arányos a pórusfolyadék koncentrációjával, azaz ez felfogható a Freundlich izoterma egyik esetének is amikor $n=1$:

$$q_e = K_d c_e, \text{ ekkor a } K_d \text{ megoszlási együttható nagysága állandó, } K_d = \frac{q_e}{c_e} .$$

Valójában a K_d megoszlási együttható az adszorpciós izoterma meredekségével egyenlő, ezért nagysága függ a c_e pórusbeli egyensúlyi koncentráció nagyságától.

A szorpciós folyamatok következtében bekövetkező koncentrációváltozást az időben a $\frac{\partial(\Theta c)}{\partial t} = -\rho_b K_d \frac{\partial c}{\partial t}$ képlet mutatja, ahol c a pórusfolyadék koncentrációja, ρ_b a porózus közeg térfogattömege, Θ a térfogatarányban kifejezett nedvességtartalom [L^3/L^3] és K_d az egyensúlyi folyamat megoszlási együtthatója.

3.1.4.1. A szerves és apoláros szennyeződések megkötődésének mértékét leíró egyéb jellemzők

Tekintettel arra, hogy a szerves szennyezők szelektíven kötődnek a humuszhoz, illetve a talajban található egyéb szerves alkotórészekhez, ezért a *talaj szerves anyagára (k_{OM}), illetve a talaj szerves szén tartalmára (k_{OC}) vonatkoztatott megoszlási együttható* is fontos információt jelent (Karickhoff et. al., 1979; Chiou et al., 1983):

$$k_{OM} = \frac{k_d}{OM\%} \cdot 100, \text{ illetve } k_{OC} = \frac{k_d}{OC\%} \cdot 100 = k_{OM} \cdot 1.724 ,$$

ahol $OM\%$ a szerves anyag tartalom, $OC\%$ a szerves szén tartalom.

A k_{OC} érték kicsi, ha $k_{OC} < 100$ és nagy, ha $k_{OC} > 1000$.

Az oktanol/víz megoszlási együttható (k_{OW}). A vízben majdnem oldhatatlan oktanol és víz keverékébe szervesanyagot juttatva, majd a fázisok elkülönülését kivárva egy egyensúlyi állapot alakul ki. Ebben

az állapotban megmérve a szennyező komponens koncentrációját a vízfázisban (c_w), illetve az oktanolban (c_o) az oktanol víz megoszlási együtthatót kapjuk:

$$k_{ow} = \frac{c_o}{c_w}$$

A k_{ow} érték kicsi, ha $k_{ow} < 1000$ és nagy, ha $k_{ow} > 10000$. A nagy k_{ow} érték esetén szorpciós konstans, illetve a bomlás gyorsaságára jellemző felezési idő is nagy. A k_{ow} oktanol/víz megoszlási-együttható nagysága jól korrelál a szerves széntatomra vonatkozó megoszlási együtthatóval:

aromás vegyületek esetében $\log k_{oc} = \log k_{ow} - 2.10$ ($r^2 = 0,98$) (Karickhoff et. al., 1979), illetve

pesticidek esetében $\log k_{oc} = 0,544 \cdot \log k_{ow} + 1,3777$ ($r^2 = 0,77$) (Lyman et. al., 1990).

Schwartzzenbach és Westall (1985) $\log k_{oc} = a \cdot \log k_{ow} + b$ általános alakban adták meg az összefüggést. Az a és b regressziós állandókat a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat. Regressziós állandók Schwartzzenbach és Westall (1985) szerint (Appelo és Potsma, 1996)

Kémiai anyagcsoport	Komponense k száma	a állandó	b állandó	r^2
Mezőgazdasági vegyszerek	45	0,544	1,337	0,74
Policiklusos aromás szénhidrogének	10	1,00	-0,21	1,00
Triazinok és nitroanilinek	19	0,937	-0,006	0,95
Herbicidek és inszekticidek	13	1,029	-0,18	0,98
Heterociklusos aromás vegyületek	13	1,00	-0,317	0,98
Klórozott szénhidrogének és alkilbenzének	13	0,72	0,49	0,95
Helyettesítéses fenil-ureák és alkil-n-fenil karbamátok	30	0,52	0,64	0,84

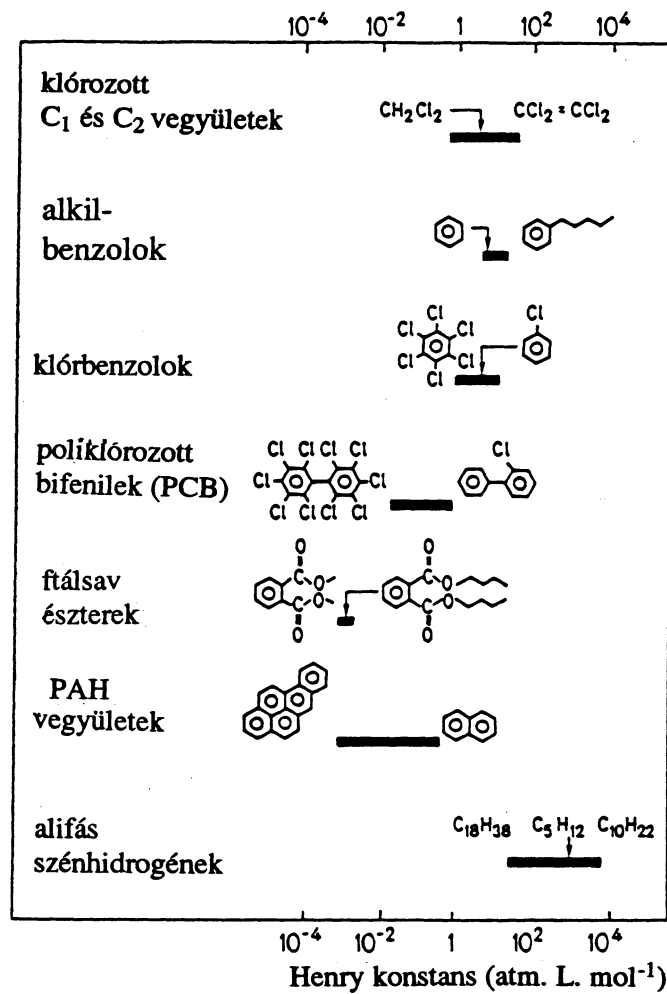
3.1.5. Gázképződés

A szennyeződésnek a folyékony halmazállapotból a légnemű halmazállapotba jutási potenciálját a Henry törvény alapján becsülhetjük. A Henry törvény szerint, egy híg oldat felett a komponens gőznyomása arányos a oldatbeli koncentrációval, azaz:

$$P_g = k_H c, \text{ illetve } k_H = \frac{P_g}{c}, \text{ ahol}$$

P_g a gáz parciális gőznyomása, k_H a Henry állandó és c a komponens koncentrációja a folyadékban. A Henry állandó dimenziója az értelmezéstől függően a szakirodalomban nem egységes, amennyiben a koncentrációt [mol/L], illetve a parciális gőznyomást [atm]-ben adjuk meg, úgy a Henry-állandó

dimenziója [atm·L·mol⁻¹]. A 13. ábra az állandó nagyságát mutatja néhány szerves vegyületcsoport esetében.



13. ábra. A Henry-állandó értéke néhány fontosabb szerves vegyület-csoportnál
(Schwartzbach et. al., 1993)

Ha a gáz koncentrációját a levegőben (c_g) [mol/L] dimenzióban adjuk meg és ugyanebben az egységben fejezzük ki a koncentrációját a folyadékban (c), úgy a dimenzió nélküli Henry-állandót (k_H') kapjuk:

$$k_H' = \frac{c_g}{c}$$

A kétféle értelmezésű Henry-állandó közötti kapcsolatot az alábbi összefüggés fejezi ki:

$$k_H' = \frac{k_H}{RT}, \text{ illetve } k_H = k_H' RT,$$

ahol T az abszolút hőmérséklet [$K=^{\circ}C+273$] és R az egyetemes gázállandó [$R=8,3125 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ l}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]. A Henry-állandó értékét számos komponensre a vonatkozó szakirodalom (pl. Lyman et. al., 1990) és megadja.

3.1.6. Bomlás

A bomlási folyamatok a szennyezőanyag mennyiségének időbeli csökkenéséhez, degradációjához vezetnek. A szerves vegyületek bomlását fizikai és kémiai folyamatok okozhatják, amelynek sebességét számos tényező befolyásolja, pl. a talaj pH-ja, a talaj nedvességtartalma, a hőmérséklet és a vegyület tulajdonságai is. A szerves szennyeződések legfontosabb nem-biológiai lebomlási folyamatai a hidrolízis, az oxidáció és redukció, valamint a fotokémiai bomlás. A fény hatására bekövetkező bomlás csak a felszín közeli néhány cm vastagságú réteget érinti, s a redoxi reakciók szerepe a szervesanyagok lebontásában, mennyiségében nem meghatározható. A legfontosabb, a bomlást elősegítő tényező a hidrolízis, amelyik egy elsőrendű kinetikájú reakció. A biológiai lebomlás sebességének és kinetikájának jellemzésére többféle modell (elsőrendű, nulladrendű, feledrendű és Michelis-Menten modell) használatos. A talajokban lejátszódó biodegradáció adatainak illesztésével lehet a reakciókinetikai modellek paramétereit meghatározni.

Hamaker (1972) a peszticidek lebomlását a talajban az alábbi empirikus formulával írta le:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\lambda c^r$$

A hatvány-közelítésnél a λ a bomlási állandó és r a reakció rendűségét kifejező paraméter. Ha $r=1$ akkor a reakció elsőrendű, ha $r=0$ akkor nulladrendű és ha $r=2$ akkor másodrendű kinetikájú. A peszticidek és sok más fontos szennyezőanyag lebomlása elsőrendű kinetikájú reakcióként jól leírható.

Bár a bomlás két alapvető típusa a fizikai-kémiai bomlás és a radioaktív bomlás jellegében alapvetően különbözik egymástól, a szennyezőanyagok terjedésének modellezésekor mégis azonosan, az elsőrendű kinetikájú reakciót leíró, általános formában vehetők figyelembe, amelynek algebrai alakja:

$$\frac{\partial(\Theta c)}{\partial t} = -\lambda(\Theta c + \rho_b K_d c)$$

ahol λ a bomlási együttható.

Tekintve, hogy a felírt összefüggés, mind a pórusterben lévő, mind a szilárd fázis felületén megkötött szennyezőanyag esetében λ intenzitású bomlást tételez fel, ez az egyenlet elsősorban a radioaktív bomlásra érvényes. Biodegradáció esetén a bomlás üteme a folyadék, illetve a szilárd fázisban jelentősen eltér. Ilyenkor általában a megkötött szennyezőanyag bomlására vonatkozóan nem rendelkezünk ismeretekkel, csak azt feltételezhetjük, hogy a bomlás intenzitása a szilárd fázison

nagyságrenddel kisebb, mint folyadékfázisban, ezért a szilárd fázisban bekövetkezett bomlást figyelmen kívül hagyhatjuk:

$$\frac{\partial(\Theta c)}{\partial t} = -\lambda \Theta c$$

A fenti összefüggés azonban csak az elsőrendű kinetikájú reakciókat írja le, emiatt azokban az esetekben, amikor a bonyolultabb kémiai folyamatokat is követni szükséges, speciális, a hidraulikai számításokkal kompatibilis kémiai modulokat használnak fel, melyek a bonyolultságuk folytán a gyakorlatban nem terjedtek el.

4. A SZENNYEZŐ-ANYAGOK MOZGÁSÁT LEÍRÓ TRANSZPORTEGYENLET ALAKJAI

A transzportegyenlet leggyakrabban használt, homogén szivárgást feltételező, a tér egy kitüntetett irányában bekövetkező (egydimenziós) koncentrációváltozásokat követő alakja az alábbi (Wagenet, 1984):

$$\frac{\partial(\Theta c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho q)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Theta D^* \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial(v c)}{\partial x},$$

ahol c az oldat koncentrációja a pórusban $[M/L^3]$, q az adszorbeálódott anyagmennyiség egységnyi szilárd anyagra vonatkoztatva $[M/M]$, D^* a hidrodinamikai diszperziós-tényező $[L^2/T]$, x a távolság x irányban $[L]$, t az idő $[T]$, ρ a talaj térfogattömege $[M/L^3]$, θ a térfogatarányban kifejezett nedvességtartalom $[L^3/L^3]$, v a vízszivárgás térfogati vagy Darcy-féle sebessége $[L^3/T \cdot L^2]$.

A részletezett transzportmechanizmusok hatására bekövetkező szennyezőanyag-mozgást inhomogén sebességtérben az általános transzport-egyenlet írja le, amely telített közegre vonatkoztatva az alábbi:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot ([D] \cdot \nabla c) - \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{v} \cdot c}{\Theta} \right) - \lambda R c,$$

ahol R a késleltetési faktor $(R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\Theta})$, és $[D]$ a diffúziót, a hidrodinamikai és makrodiszperziót is leíró diszperziós-együttható tenzora.

4.1. A transzportegyenlet néhány ismert analitikus megoldása

A transzport-egyenletnek számos olyan egyszerű megoldása ismert, amelyek a gyakorlati számítások során jól felhasználhatók. Ezek egy része egyszerűsítő feltételezésekkel (pl. állandó irányú és nagyságú, homogén szivárgási sebességtér, állandó rétegeometria, homogén izotróp közeg, stb.) olyan alakra hozza a transzportegyenletet, hogy az explicit módon részben vagy teljesen integrálhatóvá

válják. Ezeket - matematikai szempontból nem szabatos megfogalmazással - *analitikus megoldások* néven foglaljuk össze.

4.1.1. Impulzus jellegű szennyeződés mozgása homogén sebességtérben

Egy impulzus jellegű, M tömegű szennyezőanyag esetén, egy állandó (az abszcisszával párhuzamos) irányban, v_x sebességgel szivárgó talajvízben a koncentráció hely szerinti változását egy olyan Gauss-görbe írja le, amelyik a késleltetésnek megfelelően az időben x tengely pozitív irányában v_x / R sebességgel halad és szórása $\sqrt{2\alpha_L v_x t / R}$ változik, emiatt a függvény amplitúdója az időben csökken:

$$c(x, t) = \frac{M}{2wmn_0R\sqrt{\frac{\pi\alpha_L v_x t}{R}}} \exp\left(-\frac{\left(x - \frac{v_x t}{R}\right)^2}{\frac{4\alpha_L v_x t}{R}}\right) \exp(-\lambda t).$$

ahol w a vízázó szélessége, m a vastagsága, n_0 a szabad vagy más néven gravitációs hézagterefogat és α_L a longitudinális diszperzivitás, melyet az $D = D_{\text{eff}} + D^* = D_{\text{eff}} + \alpha_L v_x$ összefüggésből vagy a korábban említett empirikus formula segítségével számíthatunk ki.

Kétdimenziós esetre - amennyiben a víz szivárgása x tengellyel párhuzamos - a megoldás Csanády (1973) szerint:

$$c(x, y, t) = \frac{M}{4\pi mn_0 v_x t \sqrt{\alpha_L \alpha_T}} \exp\left(-\frac{\left(x - \frac{v_x t}{R}\right)^2}{\frac{4\alpha_L v_x t}{R}} - \frac{y^2}{\frac{4\alpha_T v_x t}{R}}\right) \exp(-\lambda t).$$

ahol α_T a transzverzális diszperzivitás, amelyet az $D_y = D_{\text{eff}} + D_y^* = D_{\text{eff}} + \alpha_T v_x$ és α_L a longitudinális diszperzivitás, amelyet az $D_x = D_{\text{eff}} + D_x^* = D_{\text{eff}} + \alpha_L v_x$ összefüggésből vagy empirikus formula felhasználásával számíthatunk.

4.1.2. Az oszlopkísérleteket leíró Ogata-Banks-féle megoldás

Az anyagmozgás törvényszerűségeinek tanulmányozásához és a modellszámítások ellenőrzéséhez laboratóriumi talajoszlop-kísérletekkel nyert adatokat használnak. Az oszlopban lejátszódó transzportfolyamatok hatásait a legegyszerűbben az *áttörési görbékkel* lehet jellemezni. Az áttörési görbe az oszlopból kifolyó (effluens) oldat koncentrációjának vagy relatív koncentrációjának változását mutatja az effluens térfogat függvényében miközben a befolyó (influens) koncentráció

állandó. A relatív koncentrációt általában az effluens és influens oldat koncentrációjának hányadosaként szokták megadni, de lehetséges a talajoldat eredeti koncentrációjával korrigált relatív koncentrációt is figyelembe venni (Krempfer és Filep, 1999).

Másik ismert probléma a laboratóriumi oszlopkísérletek követése, ahol egy c_0 , állandó koncentrációjú folyadék szivárog be a kezdetben szennyezetlen kísérleti mintaoszlopba. Ha a szivárgás sebessége (v) állandó, a sebességtér homogén, a peremfeltételek:

$$c(0,t) = \begin{cases} 0, & \text{ha } t < 0 \\ c_0, & \text{ha } t \geq 0 \end{cases} \quad \text{és} \quad \begin{cases} c(\infty,t) = 0, & \text{minden } t\text{-re} \\ c(x,0) = 0, & \text{ha } x > 0 \end{cases}$$

A megoldást Ogata (1961) és Banks (1970), valamint Gupta és Pandey (1980) adta meg egymástól alig eltérő formában:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \exp\left(\frac{x}{2\alpha_L}\right) \left(\exp\left(\frac{-\gamma x}{2\alpha_L}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\frac{x-vt\gamma}{R}}{2\sqrt{\frac{\alpha_L vt}{R}}}\right) - \exp\left(\frac{\gamma x}{2\alpha_L}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\frac{x+vt\gamma}{R}}{2\sqrt{\frac{\alpha_L vt}{R}}}\right) \right),$$

ahol $\operatorname{erfc}()$ a komplementer standard hibafüggvény, c_0 az influens folyadék koncentrációja és

$$\gamma = \sqrt{1 + \frac{4\lambda\alpha_L R}{v}}. \quad \text{Ha } Pe = \frac{x}{\alpha_L} > 10, \quad \text{ahol a } Pe \text{ a dimenzió nélküli Peclet-szám, a bemutatott eset jól}$$

közelíthető az alábbi formulával:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \exp\left(\frac{x}{2\alpha_L}(1-\gamma)\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\frac{x-vt\gamma}{R}}{2\sqrt{\frac{\alpha_L vt}{R}}}\right)$$

Amennyiben a szennyezőanyag nem bomlik és a szilárd fázis felületén nem adszorbeálódik ($R=1$ és $\lambda=0$), az összefüggés tovább egyszerűsödik:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x-vt}{2\sqrt{\alpha_L vt}}\right)$$

Ha a szivárgás v sebessége zérus, akkor pusztán diffúzió jön létre az oszlop mentén. Ekkor a koncentrációt a Fick II. törvényéből statisztikai alapon levezethető, alábbi összefüggéssel számíthatjuk ki (Kohler és Heimerl, 1995).

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}} t}}\right)$$

A transzportegyenlet egyéb kezdeti és peremfeltételek mellett történő analitikus megoldásának még számos esete ismert, ezeket a vonatkozó szakkönyvek tartalmazzák.

4.1.3. A Shackelford-féle grafikus megoldás

A konvektív és diszperzív transzportfolyamatokat figyelembe vevő, grafikus megoldást Shackelford (1990) dolgozta ki a telített, porózus közetekben lezajló, állandó nagyságú és irányú szivárgás esetére (homogén sebességtér). Az eljárás lényege, hogy az advektív-diszperzív transzport-egyenlet analitikus megoldása alapján szerkesztett görbesereg segítségével, az egyes szennyezőanyag-komponensekre egy ismert terjedési jellemzőkkel leírt talajban, egy adott távolságban, meghatározott nagyságú koncentráció kialakulásához szükséges időt számítjuk ki.

A megoldás, azaz a koncentráció változása térben és időben a $Co_R = \frac{v \cdot t}{R \cdot x}$ Courant-szám és a

$Pe_L = \frac{v \cdot x}{D_{eff}}$ Peclet-szám behelyettesítésével az alábbi formára hozható:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{1 - Co_R}{2 \sqrt{Co_R / Pe_L}} \right) + \exp(Pe_L) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{1 + Co_R}{2 \sqrt{Co_R / Pe_L}} \right) \right]$$

Ezt az összefüggést szemlélteti a 14. ábra.

A számítás menete:

- meghatározzuk azt az x távolságot, ahol a c koncentráció kialakulásához szükséges időt kívánjuk megtudni c_0 állandó influens koncentráció hatására,
- kiszámítjuk a $Pe_L = \frac{v \cdot x}{D_{eff}}$ Peclet-szám értékét,
- a c/c_0 és Pe_L ismeretében a 14. ábráról leolvassuk a vonatkozó Co_R Courant-szám értékét,
- a $t = \frac{Co_R \cdot R \cdot L}{v}$ összefüggésből a c koncentráció kialakulásához szükséges idő számítható,
- tetszőleges további c, x értékpárokhoz megállapítjuk a t időt.

Az $R = \frac{v}{v_R}$ a retardációs (késleltetési) tényező, ahol v a víz szivárgási sebessége, v_R a

szennyezőanyagfront mozgási sebessége. A késleltetési faktor (R) nem adszorbeálódó elemekre egy, egyébként nagyobb, mint egy. A késleltetésre vonatkozóan a 8. táblázat nyújt támpontot.

8. táblázat. : A késleltetés nagysága néhány szerző szerint
(Czurda-Wagner, 1988; Wagner, 1992; Shackelford, 1990; Czurda és Wagner, 1991; Eggloffstein-Burkhardt-Mainka, 1996)

A vizsgált anyag	A szennyezőkomponens	R
Karbonátmentes plasztikus agyag (Eisenberg)	Zn	3-6
Karbonátmentes plasztikus agyag, édesvízi molassz (Hinterschlagen)	Zn	5-9
Kvarter szalagos agyagmárga (Ravensburg)	Zn	10-20
Meszes, harmadidőszaki tengeri agyagmárga (Wiesloch)	Zn	10-20
Márga (Mühlacker)	Zn	~ 10
Márga (Mühlacker)	Cd	~ 7
Márga (Mühlacker)	Pb	~ 70
Illites-kaolinites agyag (Eisenberg)	Cd	6
Illites-kaolinites agyag (Eisenberg)	Cr	23-35
Illites-kaolinites agyag (Eisenberg)	Cu	6
Illites-kaolinites agyag (Eisenberg)	Pb	15-22
Illites-kaolinites agyag (Eisenberg)	Zn	5,2-7,5
Tömörített agyag (kaolinit)	Cl	1
Tömörített agyag (kaolinit)	K	26,3
Tömörített agyag (kaolinit)	Zn	92,7
Tömörített agyag (kaolinit)	Cd	371
Szalagos agyagmárga (Badener Tegel)	Sr	95-145
Szalagos agyagmárga (Badener Tegel)	Cs	48-78
Iszapos, agyagos talajok	Szervetlen és szerves kationok	3-80
Iszapos, agyagos talajok	Szervetlen és szerves anionok	2-5
Iszapos, agyagos talajok	Semleges, poláros szerves vegyületek	1-5
Iszapos, agyagos talajok	Semleges, apoláros szerves vegyületek	1-2

4.2. Numerikus számítási módszerek

A transzportegyenlet analitikus megoldásai számos - azok alkalmazását korlátozó - megkötést tartalmaznak, amelyeket a transzportegyenlet numerikus (a véges differencia elven alapuló) megoldása küszöbölhet ki. A megoldás során a tetszőleges számú, akár egymástól jelentősen eltérő anyagi és terjedési tulajdonságokkal (diszperzivitás, megoszlási együttható, szorpciós izoterma típus stb.) jellemzett elemeken keresztül-áramló szennyezőanyag-fluxusokat számítjuk. A vizsgált térrészt (pl. kísérleti oszlopot) tehát elemekre bontjuk és a korábban felírt összefüggések alapján számított

szennyezőanyag fluxusok segítségével az egyes elemek szennyezőanyag-mérlegét vizsgáljuk. Amennyiben a fluxusok előjeles összege pozitív, akkor a vizsgált elemben a szennyezőanyag tárolódik, azaz a koncentráció nő:

$$M_{\text{tárolt}} = (J_a + J_{\text{diff}} + J_{\text{hddiszp}}) \Delta t \pm M_{\text{adsz}} - M_{\text{degr}} \pm M_f$$

ahol $M_{\text{tárolt}}$ az elemben tárolt szennyezőanyag-mennyiség, M_{adsz} a szorpciós folyamatok miatt megkötődő vagy a pórusokba jutó anyagmennyiség, M_{degr} és M_f a források vagy nyelők hozama. A további jelölések megfelelnek a korábbiaknak.

A módszerrel az egyes elemekbe érkező, illetve onnan távozó szennyezőanyag mennyiségét adjuk meg, amiből a koncentráció időbeli változása (az elem térfogatának és hézagtérfogatának ismeretében) minden elemre számítható. Így egy *influens-koncentráció-idő függvény* esetén a vizsgált elem és a vizsgált folyadék transzportjellemzőinek függvényében számítjuk az effluens-koncentráció-idő függvényt. Felírva a szennyezőanyag-mérleget valamennyi elemre, a teljes vizsgált térrész szennyezőanyag-forgalmát és az annak következtében kialakuló pórusfolyadék-koncentráció időbeli változását számíthatjuk (Czinkota et al., 1998)

9. táblázat. Az analitikus és numerikus egyenértékűség számítás jellemzői

Jellemző	Analitikus (Shackelford-féle) számítás	Numerikus számítás
matematikai megoldás	egzakt	közelítő
rétegek száma	egy	tetszőleges
eredmény	adott koncentráció kialakulásához szükséges idő	koncentráció változás a térben és az időben
advekción (konvekció) követése	igen	igen
diffúzió követése	igen	igen
hidrodinamikai diszperzió követése	részben (diffúzió-állandó diszperziós tényezőre cserélésével)	igen (diszperzivitás figyelembevételével)
adszorpció követése	lineáris adszorpció	lineáris, nem lineáris: Langmuir, Freundlich izoterma alapján
bomlás, biodegradáció követése	nem lehetséges	igen (exponenciális bomlás)
kémiai reakciók követése	nem lehetséges	elvileg lehetséges, de a számításokat erősen lassítja
csapadékképződés számítása	nem lehetséges	elvileg lehetséges, de a számításokat erősen lassítja

A Sheckelford-féle konvektív-diszperzív számítások előnye a gyorsaság és az egyszerűség, ugyanakkor csak egyféle terjedési tulajdonságokkal jellemzett rétegre történhet a számítás. Mivel az egydimenziós transzportegyenlet analitikus megoldását használjuk fel, ezért a megoldás matematikai szempontból egzaktnak tekinthető. A numerikus megoldás ezzel szemben a transzportegyenlet közelítő megoldásán alapul, követhető vele bármilyen terjedési, illetve kémiai folyamat, amely matematikai formában megfogalmazható, azonnal szolgáltatja a koncentráció mélység és időbeli változásának karakterisztikáját, tetszőleges rétegoszlop modellezhető vele (9. táblázat).

Tranziens áramlásnál az oldott anyag mozgásának leírásához szükséges a vízáramlás (víztartalom) hely és idő szerinti változásának számítása is. Az egyes modellek között mind a figyelembe vett transzport-folyamatok, mind a vízmozgás leírása tekintetében különbségek vannak (10. és 11. táblázat).

10. táblázat. Peszticid-kilugzási modellek és a figyelembe vett transzportjelenségek

MODELL	Evapo-transzspiráció	Oldott anyag transzportja a talajban			Irodalom
		Konvekció	Konvekció diszperzió	Gázképződés	
LEACHMP3 Kilugzást becslő és kémiai modell	*	-	*	*	Hutson and Wagenet (1992)
X A transzport leírása telítetlen talajban	*	-	*	*	Piver and Lindstrom(1990)
Y A szorpció és a transzformáció hatása a kilugzódásra	*	-	*	-	Boesten and van der Linden (1991)
PESTFADE A peszticidek sorsát és transzportját leíró modell	*	-	*	-	Clemente et al. (1993)
MACRO A víz és az oldott anyag migrációjának leírása makropórusos talajokban	*	*	*	-	Jarvis (1994)
PRZM2 Peszticid-gyökérzóna modell	*	*	-	-	Mullins et al. (1992)
GLEAMS A talajvíz szennyeződésének mértékét/hatását leíró modell	*	*	-	-	Leonard et al. (1987)
CMLS Anyagmozgási kémiai modell rétegezett talajokra	*	*	-	-	Nofziger and Hornsby (1986)
BAM Az anyagok talajbani viselkedését becslő modell	-	*	-	*	Jury et al. (1983)

11. táblázat. A víztranszport számítása a hivatkozott modellekben

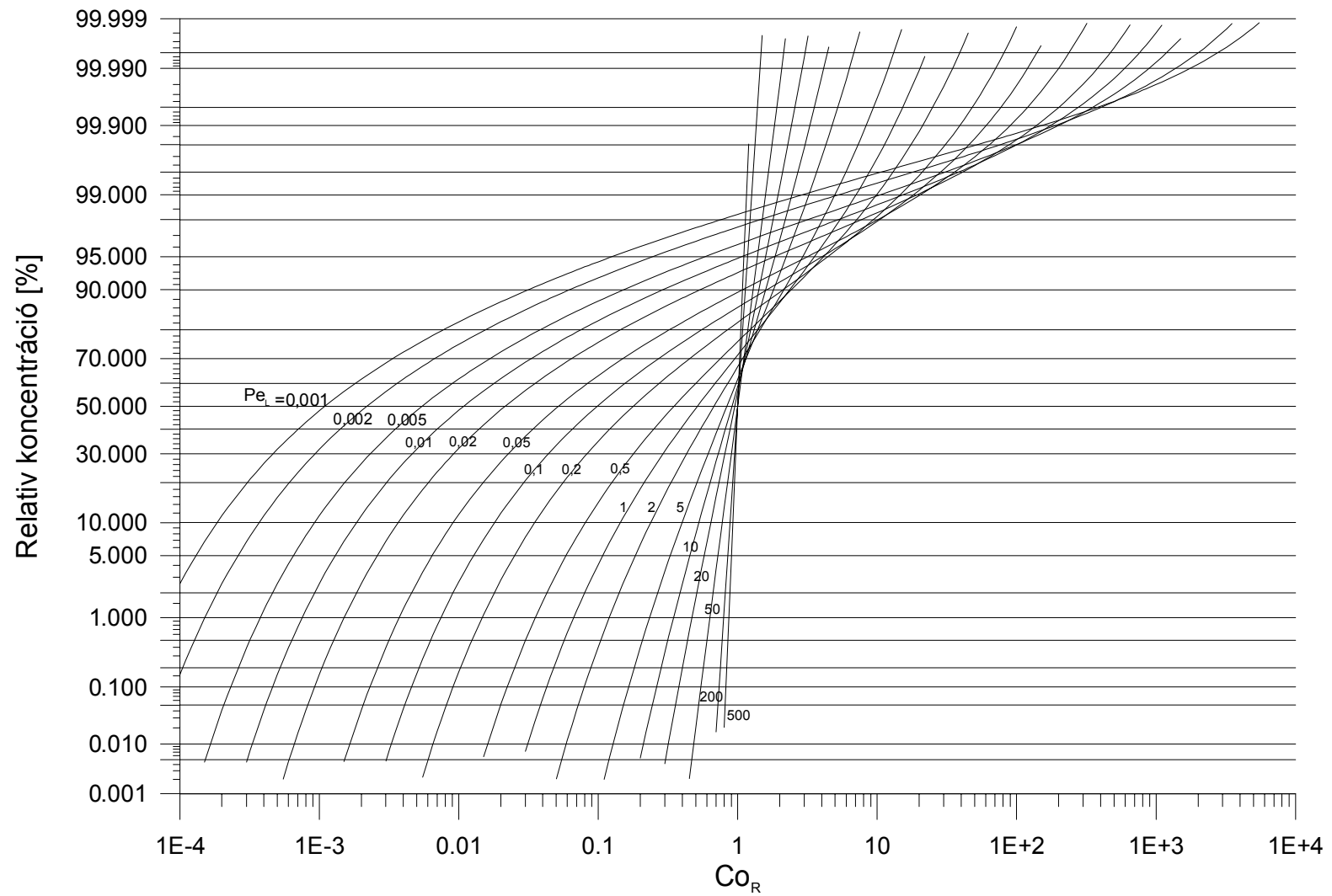
Modell	A számítás alapja	Megjegyzés
LEACHMP3	Richards egyenlet	Lehetséges a „steady” vagy a „tranziens” áramlást figyelembe venni
X	Richards egyenlet	Az egyenlet a gáztranszportra is alkalmazza
Y	Richards egyenlet	-
PESTFADE	Richards egyenlet	-
MACRO	Empirikus Richards egyenlet a mikropórusokban, drénezési szabály a makropórusokban történő transzportra	Számításba veszi a preferens áramlást
PRZM2	Tömegmérleg alkalmazása a vízre, a leszivárgó víz mennyisége a talaj szabadföldi vízkapacitását meghaladó mennyiség	-
GLEAMS	Tömegmérleg alkalmazása a vízre, a leszivárgó víz a talaj szabadföldi vízkapacitását nem meghaladó mennyiség	-
CMLS	Tömegmérleg alkalmazása, a drénvíz becslése a szabadföldi vízkapacitás segítségével	-
BAM	Richards egyenlet steady áramlásra megadva	A talajprofil homogénnek tételezi fel

Irodalomjegyzék:

- Appelo, C.A.J. - Potsma, D.:** Geochemistry, groundwater and pollution, A.A. Balkema, 1996
- Barone, F.S. - Rowe, R.K. - Quigley, R.M.:** Laboratory Determination of Chloride Diffusion Coefficient in Intact Shale, 1990, Canadian Geotechnical J. Vol.27. pp.175-184
- Bear, J. - Verruijt, A.:** Modelling Groundwater Flow and Pollution, D.Reidel Publ.Co., 1987
- Berner, R.A.:** Principles of Chemical Sedimentology, 1971, Mc-Graw - Hill Publ. Co., New York
- Boesten, J.J.T.I. - van der Linden, A.M.A.:** Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence, 1991, J. Environ. Qual. 20: 425-435.
- Brümmer, G.:** Schadstoffe, 1989, *In* Scheffer/Schachtschabel, Lehrbuch der Bodenkunde, 12. Aufl. Enke Verlag, Stuttgart, Germany, pp. 304-348.
- Csanády, G.T.:** Turbulent Diffusion in the Environment, 1973, D.Reidel Publ. Co. Dordrecht, Boston
- Chiou, C.T. - Porter, P. E. - Smedding, D.W.:** Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water, 1983, Environ. Sci. Technol. 17. pp.227-231.
- Clemente, R.S. - Prasher S.O. - Barrington, S.F.:** Pestfade, a new pesticide fate and transport model: model development and verification, 1993. Am. Soc. Agric. Eng. 36,(2): pp. 357-367.
- Czinkota I. - Kovács B. - Lakatos I. - Szabó I.:** Practical application of contaminant transport models -The equivalency of barrier-systems, 1998, AGK Schriftenreihe 54. kötet, Universität Karlsruhe, pp. 141-162.
- Czurda, KA.- Wagner, J-F.:** Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Barrieregesteinen, 1988, *In* Tone in der Umwelttechnik, AGK Schriftenreihe 4, pp.225-247.
- Czurda, KA.- Wagner, J-F.:** Migration and Retention Phenomena of Radionucleides in Clay Barrier Systems, Applied Clay Science, 6 (1991), pp- 195-214.

- Davis, B.E.:** Trace Element Pollution, 1980, *In* Davis B.E.(ed.) Applied Soil Trace Elements, J.Wiley, New York,
- Drever, J.I.:** The Geochemistry of Natural Waters, 1982, Prentice-Halls, Englewood Cliff
- Eggloffstein, Th. - Burkhardt, G. - Mainka, A.:** Geotechnische Aspekte bei der Standortsuche und Standorterkundung für Abfalldeponien, MBS Seminar, AGK Schriftenreihe 44, 1996,4-1 - 4-63.
- Elliot, H.A. - Liberati, M.R. - Huang, C.P.:** Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soil, 1986, *J. Environ. Qual.* Vol. 15. pp.214-219.
- Farrah, H. - Pickering, W.F.:** pH Effects in the Adsorption of Heavy Metals Ion by Clay, 1979, *Chem. Geol.*, Vol.25. pp. 317-326.
- Filep Gy. :** Talajkémia, 1988, Akadémiai Kiadó, Budapest
- Filep Gy.:** Behaviour and fate of Pollutants in Soil, 1998, *In* Soil Pollution (Ed. Gy. Filep) Agric. Univ. Debrecen, pp. 23-51.
- Fried, J.J. - Combarrous, M.A.:** Dispersion in Porous Media, 1971, *Adv. Hydrosci.* 7. p.169-182. *In:* Filep Gy. : Talajkémia, 1988, Akadémiai Kiadó, Budapest, pp.119.
- Führ, F. - Steffens, W. - Mittelstadt, W. - Brumhard, B.:** Lysimeter Experiments with ¹⁴C labelled Pesticides, 1991, *In* Frehse, H. (ed.) Pesticide Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mBH, Weinheim, Germany, pp. 37-48.
- Gillham, R.W. - Robin, M.J.L. - Dytynshy, N.D.J. - Johnston, H.M.:** Diffusion of Nonreactive and Reactive Solutes through Fine Grained Barrier-Materials, 1984, *Canadian Geotechnical J.* Vol.21(3). pp.541-550.
- Gupta, S.K. - Pandey, R.N.:** The Leaching Efficiency Criterion and its Evaluation during Reclamation of Saline Soils, 1980, *Proc. of Int'l. Symp. on Salt Affected Soils, Karnal (India)* pp.300-306.
- Hamaker, J.W.:** Decomposition: quantitative aspects, 1972, pp.253-340 *In:* Goring. C.A. - Hamaker, J.W.(eds.):Organic chemicals in the soil environment, Marcel Dekker, N.Y.
- Hutson, J.L. - Wagenet, R.J.:** Leaching estimation and chemistry model v3, 1992, Dept. of Soil, Crop and Atmospheric Sciences, Research Ser. 92-3, Cornell University, N.Y.
- Istok, J.:** Groundwater Modeling by the Finite Element Method, American Geophysical Union, Water Resources Monograph Vol.13.
- Jarvis, N.:** Macro - a model of water movement and solute transport in macroporous soils. 1994, Report Monograph No. 19. Dept. of Soil Science Uppsala
- Jury, W.A. - Spencer, W.F. - Farmer, W.J.:** Behaviour assesment model for trace organics in soil. I. Model description, 1983, *J. Environ. Qual.* 12: pp. 558-564.
- Karickhoff, S.W. - Brown, D.S. - Scott T.A.:** Sorption of Hydrophobic pollutants in natural sediments,1979, *Water Res.* 13. 241-248
- Kemper, W.D. - Maasland, D.E.L. - Porter, L.K.:** Mobility of Water Adjacent to Mineral Surfaces, 1964. *Proc. of Soil Sciences Society of America* Vol. 28(2), pp.164-167.
- Kremper R. - Filep Gy.:** Oldott anyagok talajbani mozgásának leírása determinisztikus transzportmodellekkkel, 1999, *Agrokémia és Talajtan* Tom., 48.(1999) No. 3-4.
- Kinzelbach, W.:** Groundwater Modelling (An Introduction with Sample Programs in BASIC), Elsevier, 1986.
- Kovács B. - Czinkota I. Lakatos I.- Szabó I.:** Equivalence calculations of barrier-systems, *In:* Soil Pollution, Ed: Gy. Filep, DATE, TEMPUS JEP 9240, 1998 pp. 50-63.
- Leonard, R.A. - Knisel W.G. - Still, D.A.:** Gleams: Groundwater loading effects of agricultural management systems, 1987, *Trans ASAE* 30 (5): pp. 1403-1418.
- Lerman, A.:** Geochemical Processes - Water and Sediment Environments, 1979, Wiley and Sons, New York

- Li, Y-H. - Gregory, S.:** Diffusion of Ions in Sea Water and Deep Sea Sediments, 1974, Acta Geochimica and Cosmochimica Vol.38(5), pp.703-714.
- Lyman, W.J. - Reehl, W.F. - Rosenblatt, D.H.:** Handbook of chemical property estimation methods, 1990, Second Printing, Amer. Chem.Soc., Washington, D.C.
- Mullins, J.A. - Carsel, R.F. - Scarborough, J.E. - Ivery, A.M.:** PRZM-2, a model for predicting the fate in the crop root and unsaturated zones, 1992, US EPA , Athens, Georgia
- Nofziger, D.L. - Hornsby, A.G.:** A microcomputer-based management tool for chemical movement in soil, 1986, Appl. Agric. Res 1: pp.50-56.
- Nye, P.H.:** Diffusion of Ions and Uncharged Solutes in Soils and Soil Clays, 1979, Advances in Agronomy, Vol. 31, pp.225-272.
- Ogata, A.:** Theory of Dispersion in Granular Medium, 1970, US Geological Survey Professional Paper, 411-I., US. Government Printing Office, Washington
- Ogata, A. - Banks, R.B.:** A Solution of Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media,1961, US Geological Survey Professional Paper, 411-A., US. Government Printing Office, Washington
- Olsen, S.R. - Kemper, W.D.:** Movement of Nutrients to Plant Root, 1968, Advances in Agronomy, Vol. 20, pp. 91-151.
- Piver, W.T. - Lindstrom, F.T.:** Mathematical models for describing transport in the unsaturated zone of soils. , 1990, *In:* Hutziger, O. ed. The Handbook of environmental chemistry, Vol.5. Part A., Springer, Berlin, pp.125-259
- Porter, L.K. - Kemper, W.D. - Jackson, R.D. - Stewart, B.A.:** Chloride Diffusion in Soils as Influenced by Moisture Content, 1960, Proc. of Soil Sciences Society of America Vol. 24(6), pp.400-403.
- Quigley, R. M. - Yanful, E.K. - Fernandez, F.:** Ion Transfer by Diffusion through Clayey Barriers, 1987, Proc., Geotechnical Practice for Waste Disposal, American Society of Civil Engineers, Geotechnical Special Publications 13. pp. 137-158,
- Rowe, R.K.:** Pollutant Transport through Barriers, 1987, Proc. ASCE Conf. Geotechnical Practice for Waste Disposal, pp. 159-181.
- van Schaik, J.C. - Kemper, W.D.:** Chloride Diffusion in Clay-Water Systems, 1966, Proc. of Soil Sciences Society of America Vol. 30(1), pp.22-25.
- Scheidegger A.E.:** On the Theory of Flow of Miscible Phases in Porous Media, 1957, J. of Geophysical Resources Vol. 66(10), pp. 3273-3278.
- Shackelford, Ch.D. - Daniel, D.E.:** Diffusion in Saturated Soil I.: Background, 1991, J. of Geotechnical Engineering, Vol.117. pp.467-484.
- Shackelford, Ch.D.:** Transit Time Design of Earthen Barriers, 1990, Engineering Geology, 29. pp.79-94.
- Shaw, D.J.:** Bevezetés a kolloid és felületi kémiába, 1986, Műszaki Könyvkiadó Bp
- Stevenson, F. J.:** Nature of Divalent Transition Metal Complexes of Humic Acids as Revealed by a Modified Potentiometric Titration Method, 1977, Soil Sci. (123), pp. 10-147
- Swartzenbach, R.P. - Westall, J.C.:** Sorption of hydrophobic trace organic compounds in groundwater systems, 1985, Water Sci. Technol. 17, pp. 39-55.
- Swartzenbach, R.P. - Gschwend, P.M. - Imboden, D.M.:** Environmental Organic Chemistry, 1993, John Wiley and Sons, Inc. New York
- Szabó I. - Kovács B.:** Hulladékéelhelyezés IV. A szennyezőanyagok terjedése, A modellezés elmélete és gyakorlata, 1995, Ipar a Környezetért Alapítvány,
- Wagenet, R.J.:** Movement and accumulation of salts in soils, *In:* Soil Salinity under Irrigation, 1984 (Eds.: Shainberg I. - Shalhevet, J.) pp.100-114, Springer Verlag, Berlin
- Wagner, J-F.:** Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen. Ein Vergleich von Labor und Geländestudien, 1992, AGK Schriftenreihe 22.



14 ábra: A relatív koncentráció (c/c_0) és a Co_R , Pe_L speciális Courant- és Peclet-számok kapcsolata (Shackelford nyomán, 1990.)