

Toxikus fémekkel szennyezett talajok bioremediációja

A KÖRNYEZETVÉDELEM ALAPJAI
2019.11.25.

Dr. Feigl Viktória, Dr. Molnár Mónika

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék
Környezeti Mikrobiológia és Biotechnológia Kutatócsoport*



Tartalom

- Toxikus fémek a talajban
- Fémekkel szennyezett talajok bioremediációja
 - Mikrobiológiai módszerekkel
 - Fitoremediációval
 - Esettanulmány

Toxikus fémek

- Biológiai hatása bizonyos koncentráció tartományban, illetve afölött *negatív* az élőlények számára
- *Toxikus fémek és félfémek*: arzén, bárium, cink, higany, kadmium, kobalt, króm, molibdén, nikkel, réz, ón, ólom (alumínium, bór, titánium)
- *Esszenciális fémek*: koncentrációfüggő mértékben pozitív hatás



<http://www.naturalhealth365.com/>

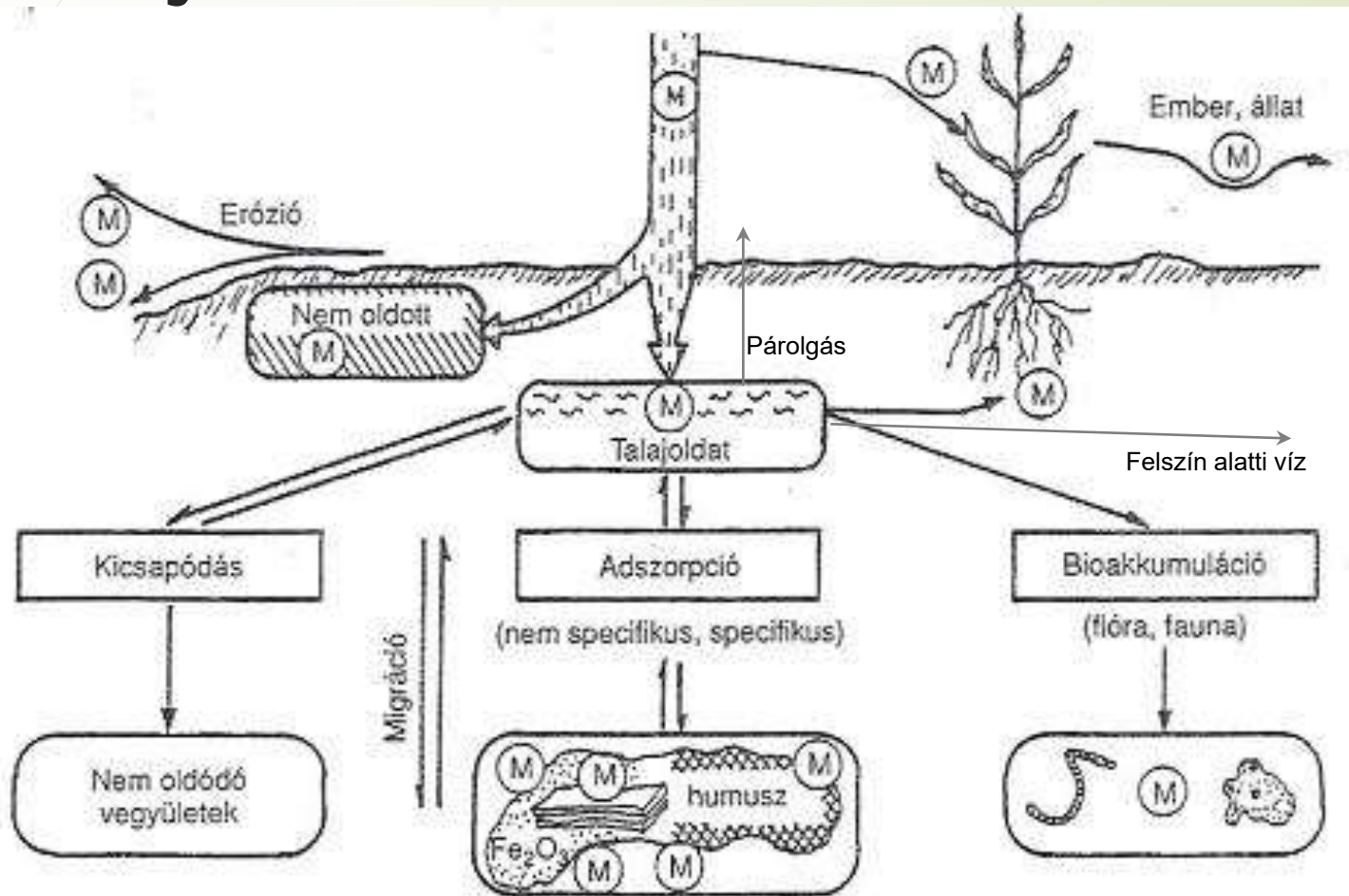
1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110								
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun								

Kék: esszenciális fémek

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

<http://www.chemicalconnection.org.uk>


Toxikus fémek megoszlása a talajban



15.2. ábra. A toxikus nehézfémek megoszlása a talajban és a környezetben

Toxikus fémek kockázata a környezetben

- Fém könnyen oldódó, mozgékony, a biológiai rendszerek által is hozzáférhető és felvehető mennyisége!
 - Ionos forma
 - Talaj tulajdonságai befolyásolják (pl. pH, redoxviszonyok, szervesanyag-tartalom)
- Perzisztencia!! (Nem bontható.)



Fémekkel szennyezett talajok remediációjára alkalmas technológiák

- (Talajcsere/izolálás) / fizikai / kémiai / termikus / **biológiai** / kombinált
- Mobilizáció / immobilizáció
- *ex situ* / *on site* / *off site* / *in situ*
- Pontforrások / diffúz szennyeződés kezelése

Bioremediációs technológiák fémmel szennyezett talajok kezelésére

- **Bioremediáció (mikroorganizmusokkal)**
 - **Biológiai kioldás** (bioleaching)
 - Autotróf: vas- és kénoxidáló baktériumokkal, pl. *Acidithiobacillus* sp.
 - Heterotróf: savtermelő mikroorganizmusokkal, pl. *Aspergillus*, *Penicillium* sp.
 - Főként: Cu, Co, Ni, Zn (szulfidok), U (oxidok)

Acid Mine Drainage

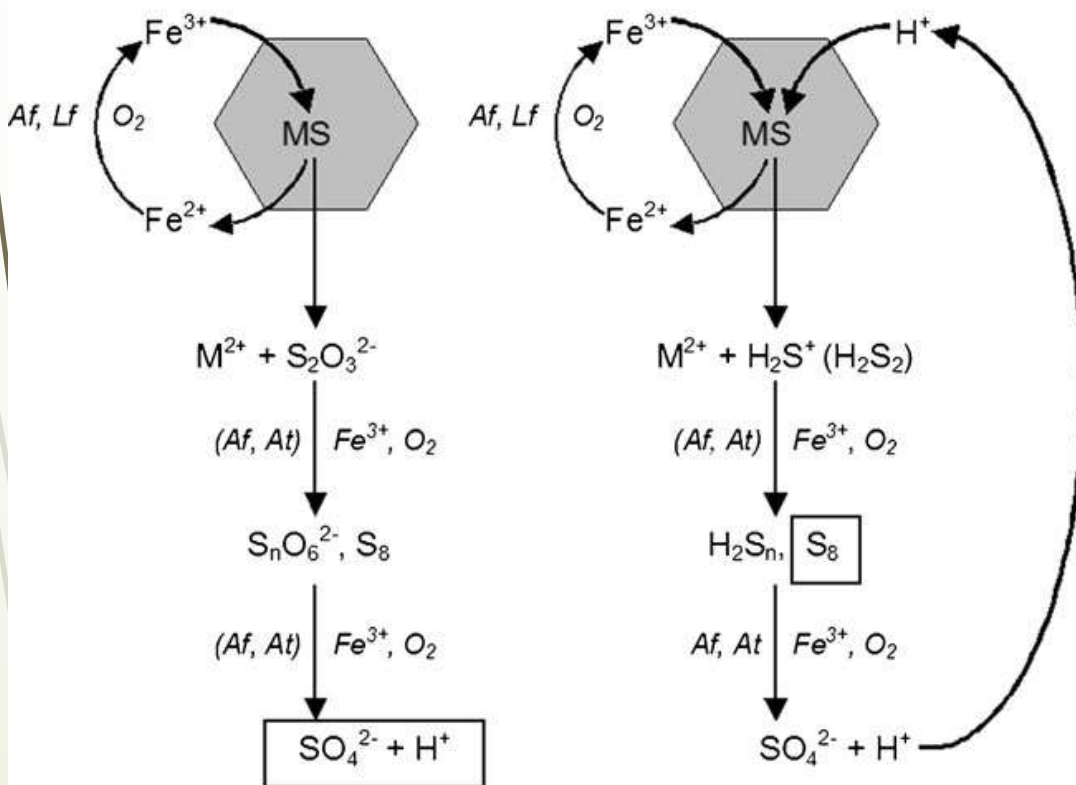


Biológiai kioldás prizmákban

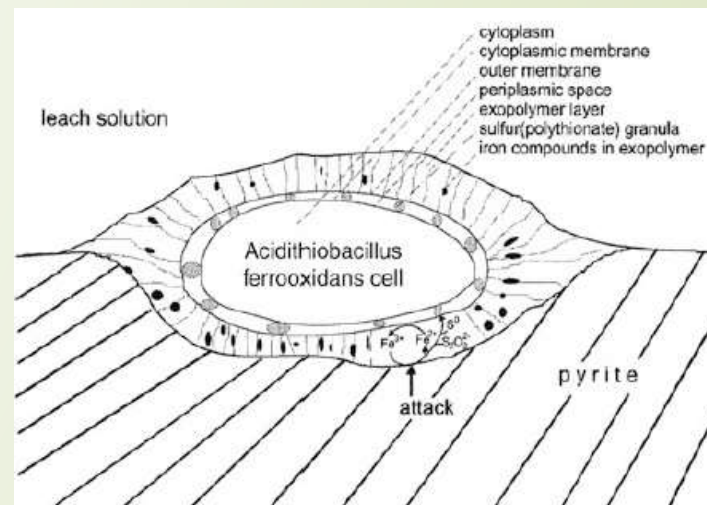
Biológiai kioldás

a Thiosulfate mechanism

b Polysulfide mechanism

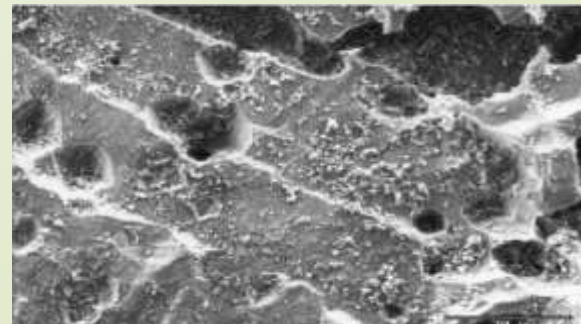


Schippers and Sand, 1999



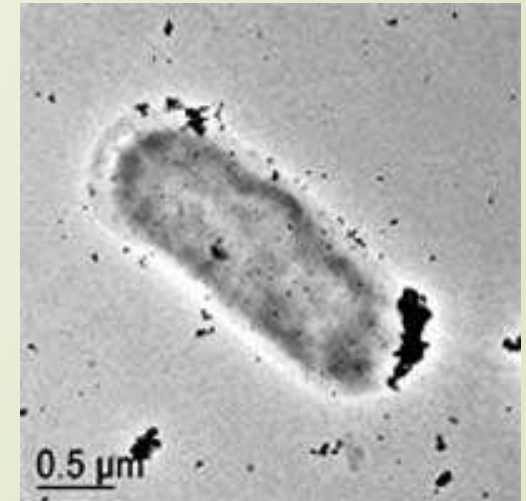
Sand *et al.*, 1995

Pirit részecske felülete 5
hónap biológiai kioldás után
(Telegdi és Sand)



Bioremediációs technológiák fémmel szennyezett talajok kezelésére

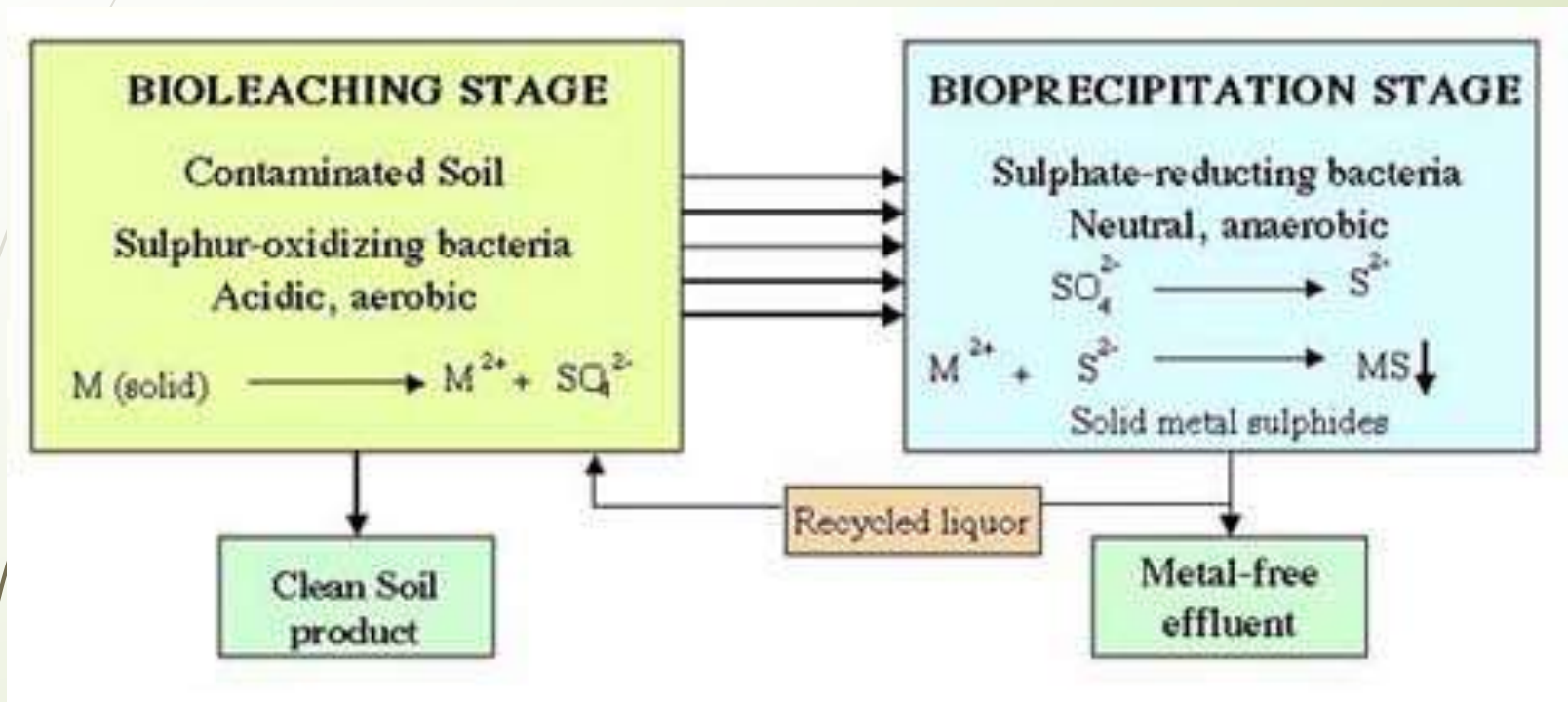
- **Bioremediáció (mikroorganizmusokkal)**
 - **Biológiai kicsapás**
 - Szulfát-redukáló baktériumok: fémek fém-szulfid formában történő kicsapása
 - Fémek mikrobiális redukciója ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, $\text{U}^{6+} \rightarrow \text{U}^{4+}$) vagy oxidációja ($\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$)



<http://www.pnl.gov/biology/research/microbiology.stm>

Shewanella oneidensis
által immobilizált
uránium

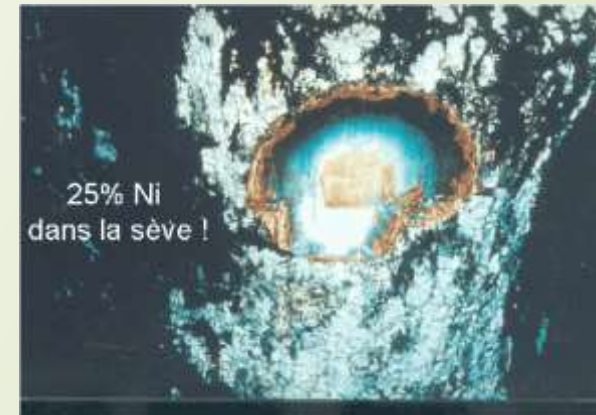
Biológiai kioldás és kicsapás



Bioremediációs technológiák fémmel szennyezett talajok kezelésére

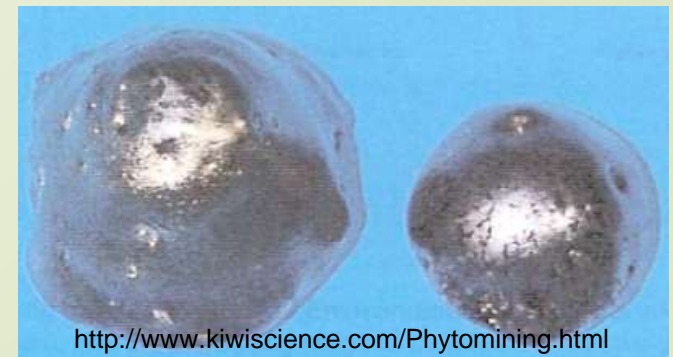
- **Fitoremediáció (növényekkel)**
 - **Fitoextrakció**
 - Szennyezőanyagok kivonása hiperakkumuláló vagy nagy biomassza tömeget képző növényekkel (pl. fűzfa, nyárfa)
 - *Feltétel:* a növény szállítsa a felszín feletti részeibe a szennyezőanyagot.
 - *Befejező lépés:* A szennyezett biomassza betakarítása és kezelése , pl. égetés, hamu lerakása, ill. értékes elemek kinyerése.

Ni hiperakkumulátor
Sebertia acuminata



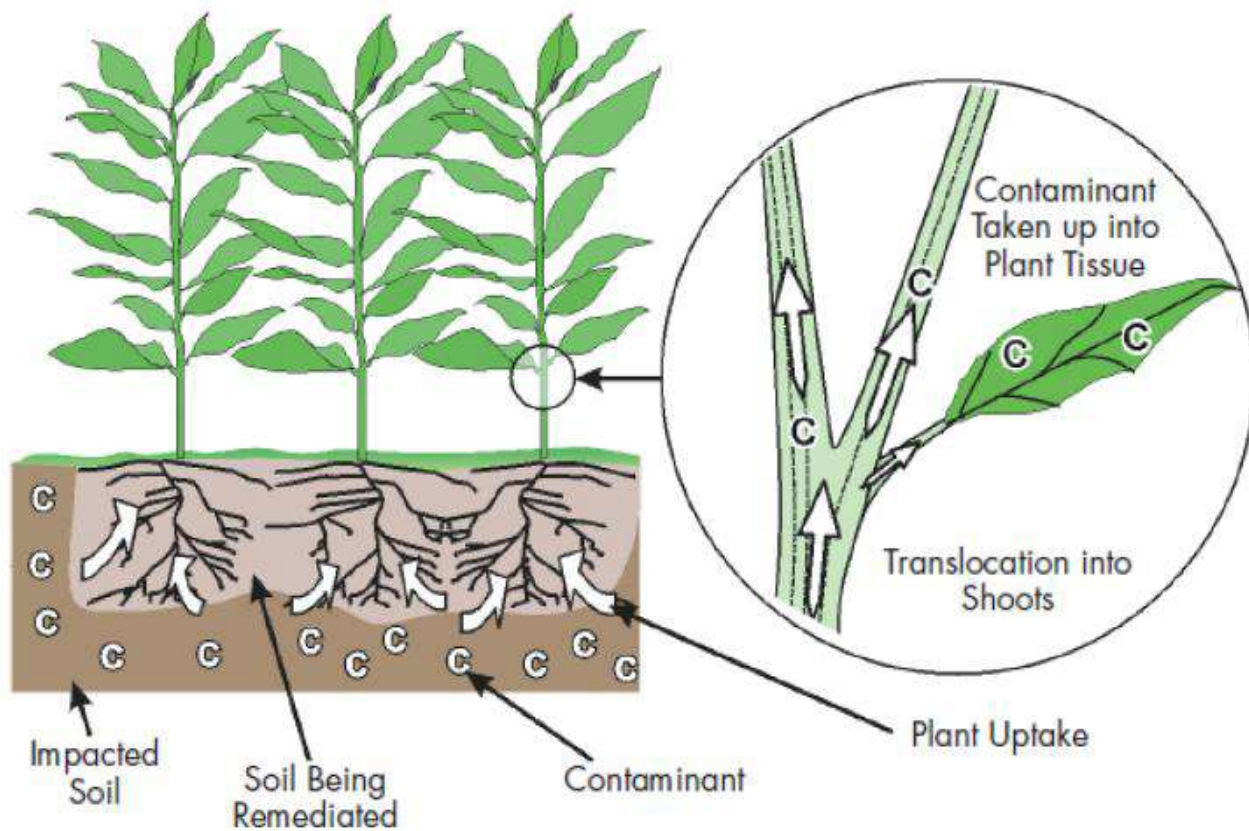
<http://www2.dijon.inra.fr/cmse/ColloqueCMSE/presentation/morel/MorelJL.htm>

Fitobányászott nikkelt



<http://www.kiwiscience.com/Phytomining.html>

Fitoextrakció



Hatékonytágot befolyásolja:

- Fémek mennyisége és biológiai hozzáférhetősége (adalékanyagok pl. kelátképzők, savak)
- Növények toleranciája és bioakkumuláló képessége

10 000 mg/kg Zn



Nehézfém-tűrő **árvácskafaj**
Viola calaminaria

30 000 mg/kg Zn

1 000 mg/kg Cd

8 000 mg/kg Pb



Havasalji **tarsóka**
Thlaspi caerulescens

30 000 mg/kg Zn



Lúdfű
Arabidopsis halleri



Olajrepce
Brassica napus
Zn



Retek
Raphanus sativus
Zn

Hiperakkumulátor növények (példák)

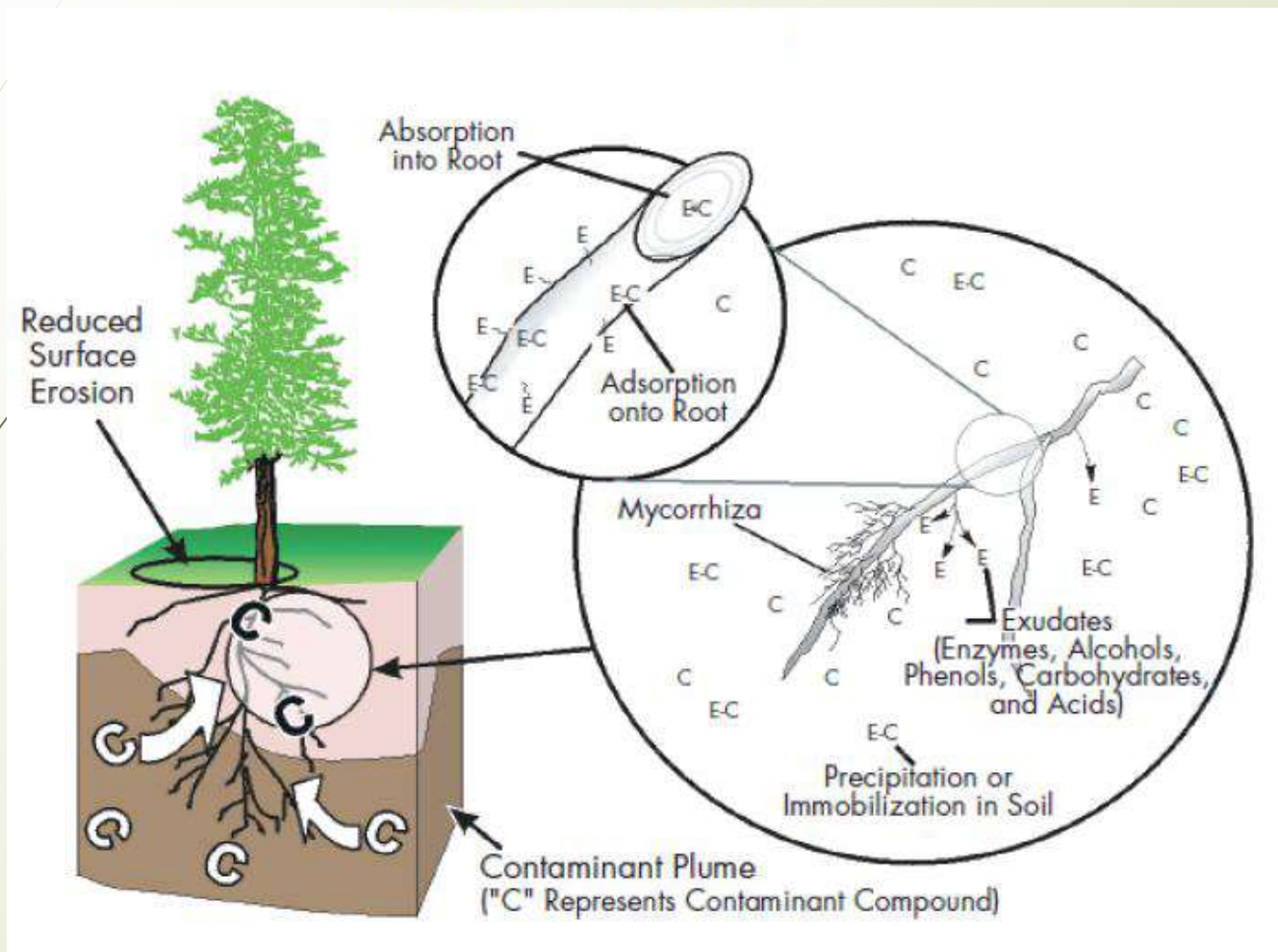
Bioremediációs technológiák fémmel szennyezett talajok kezelésére

- **Fitoremediáció (növényekkel)**
 - **Fitostabilizáció**
 - Szennyezőanyagok mobilitásának csökkentése növények (és adalékanyagok) segítségével.
 - Menedzsment stratégia a kockázat csökkentésére.
 - *Feltétel:* a növény NE szállítsa a felszín feletti részeibe a szennyezőanyagot.




Az Almásfüzitői vörösiszap tározó felületének fitostabilizációja

Fitostabilizáció



<http://www.biology-online.org/articles/phytoremediation-a-lecture.html>

Immobilizációs technológia!



A gyöngyösoroszi Pb-Zn bánya által okozott környezetszennyezés – kockázatelemzés és remediáció

Esettanulmány

Gyöngyösoroszi bányászat története

- 18. század - Au, Ag bányászat
- 19. század - Pb, Ag bányászat
- 1949-től aktív Pb, Zn bányászat, flotációs üzem és meddőhányó építése
- 1970-es évek végére veszteségessé vált
- 1986 bányászat felhagyása
- 2003-tól bányabezárás, terület rekultivációja

**Főbb
objektumok és
szennyező-
források a
Toka patak
északi
vízgyűjtőjében**



Probléma ismertetése: a kockázatelemzés eredménye

Helyszín: Toka patak északi vízgyűjtője

A kockázatelemzés főbb lépései: területfelmérés – szennyezőforrások azonosítása, helyszíni mintavételezés (meddőanyagok, vizek, növények), környezeti analitikai, biológiai, környezettoxikológiai mérések, térinformatikai modellezés

Szennyezőforrások: pontszerű (bányameddőhányók) és diffúz

Szennyezőanyagok: Cd, Zn, Pb, (As) szulfidércekből

Folyamatok: - erózió

- meddőközet mállása és fémek eső általi kilúgzása

- biológiai kioldással párosul (bioleaching) → savas környezet → fémmel telített savas csurgalék

- megoszlás

Domináns kockázat: felszíni víz fémtartalma

Szennyezőanyag transzport: felszínen lefolyó víz

Pontszerű szennyezőforrások

Új Károly táró meddőhányója



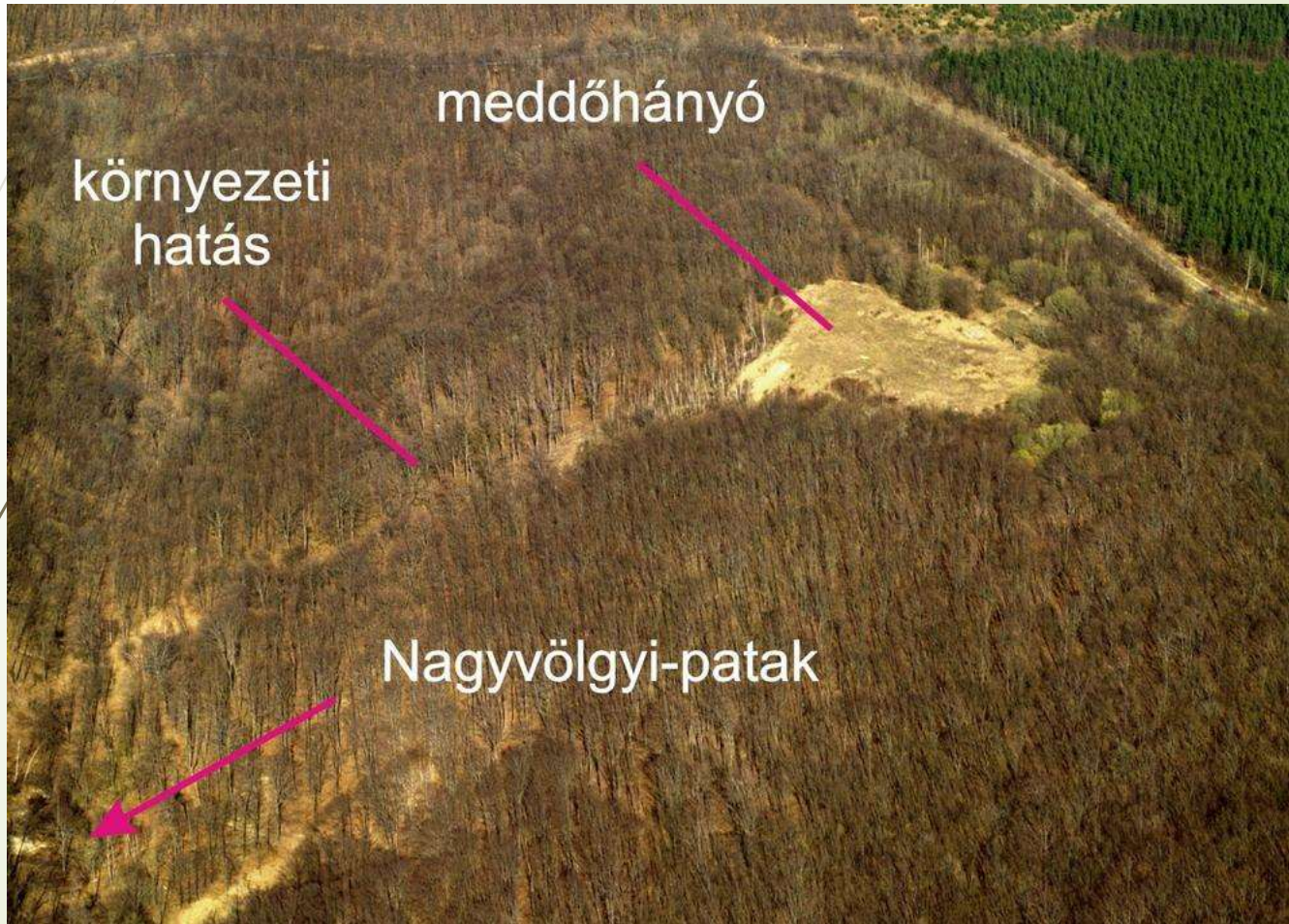
Pontszerű szennyezőforrások

Új Károly táró meddőhányója



Pontszerű szennyezőforrások

Bányabérci meddőhányó



Toka patak



Toka patak vizének fémtartalma több éves átlag alapján:
As: 50 µg/l, Cd: 2 µg/l, Pb: 30 µg/l, Zn: 800 µg/l

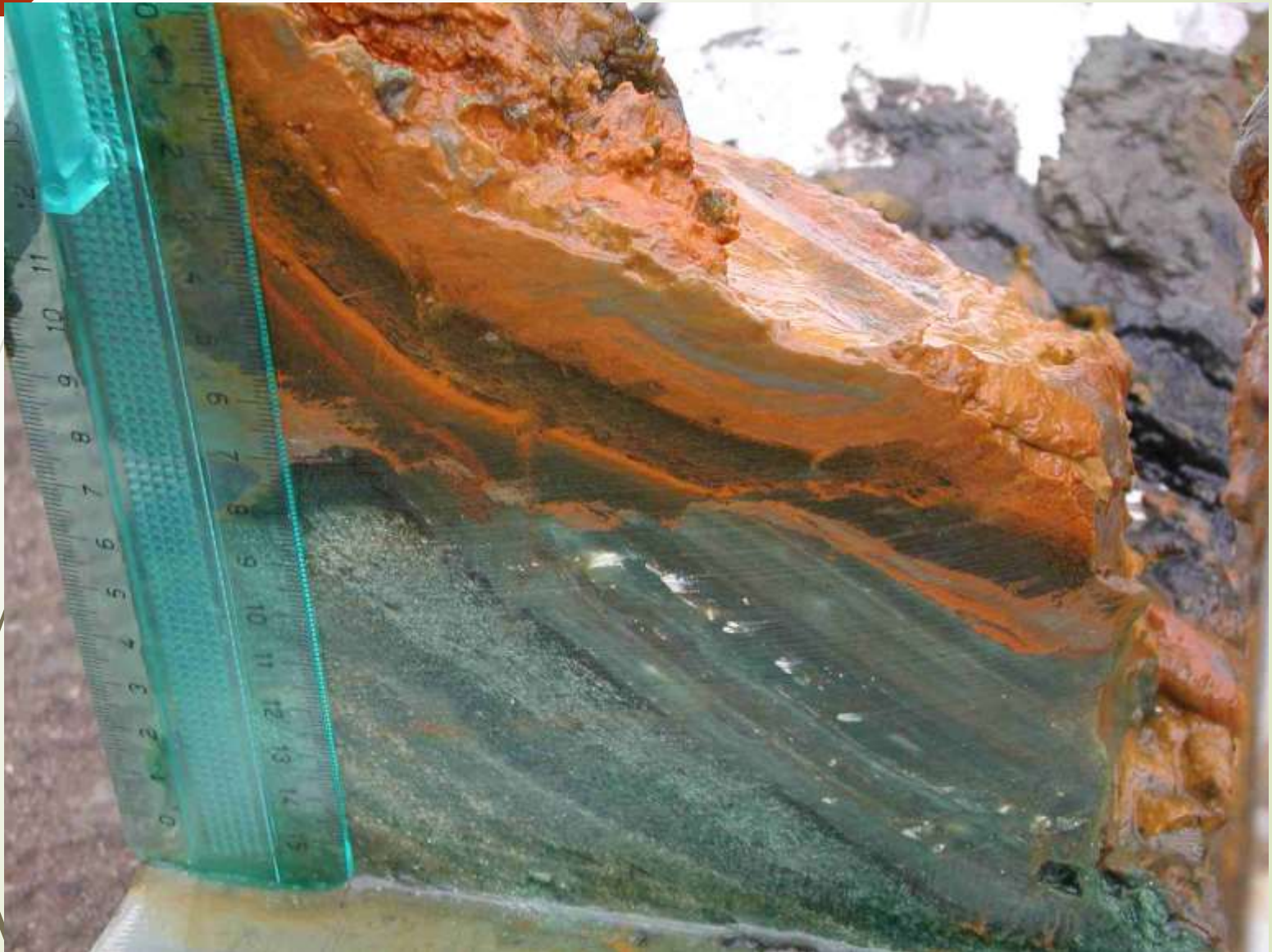
Hatás alapú terület specifikus határérték nem érzékeny vízhasználatra:
As: 10 µg/l, Cd: 0,2 µg/l, Pb: 10 µg/l, Zn: 100 µg/l

Pontszerű szennyezőforrások

Ipari víztározó (flotációs üzemhez ipari víz)



Ipari víztározóból származó üledék mélységi szelvénye (2001)



Toka-patak áradása



Mezőgazdasági terület az áradás után (1996)



Diffúz szennyezettség

Patakmeder Gyöngyösroszi alatt a mezőgazdasági területen



Fém szennyezettség a talajokban

Összes fémtartalom a szennyezett mezőgazdasági talajokban és bányameddőben (mg/kg)

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
talaj	57–330	4,1–11,1	163–341	227–1589	871–1863
meddő	298–390	4,9–22,4	36–374	1599–2050	1176–4361
Határérték talajra*	15	1,0	75	100	200

*6/2009 (IV. 14.) KvVM-EÜM-FVM együttes rendelet

- Összes Cd és Zn 11–16%-a vízoldható
- Összes Cd és Zn 17–34%-a acetáttal extrahálható (pH=4,6)



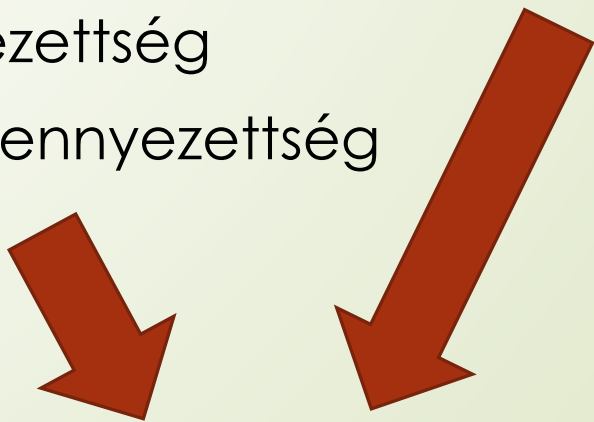
Korlátozások

- A tározókban fürdés és az öntözés megtiltása
- Legszennyezettebb mezőgazdasági területek termelés alól való kivonása
- Gumós, leveles növények termesztésének visszaszorítása, pl. bogyós növényekkel történő helyettesítéssel



Remediációs terv – Gyöngyösroszsi bányaterület

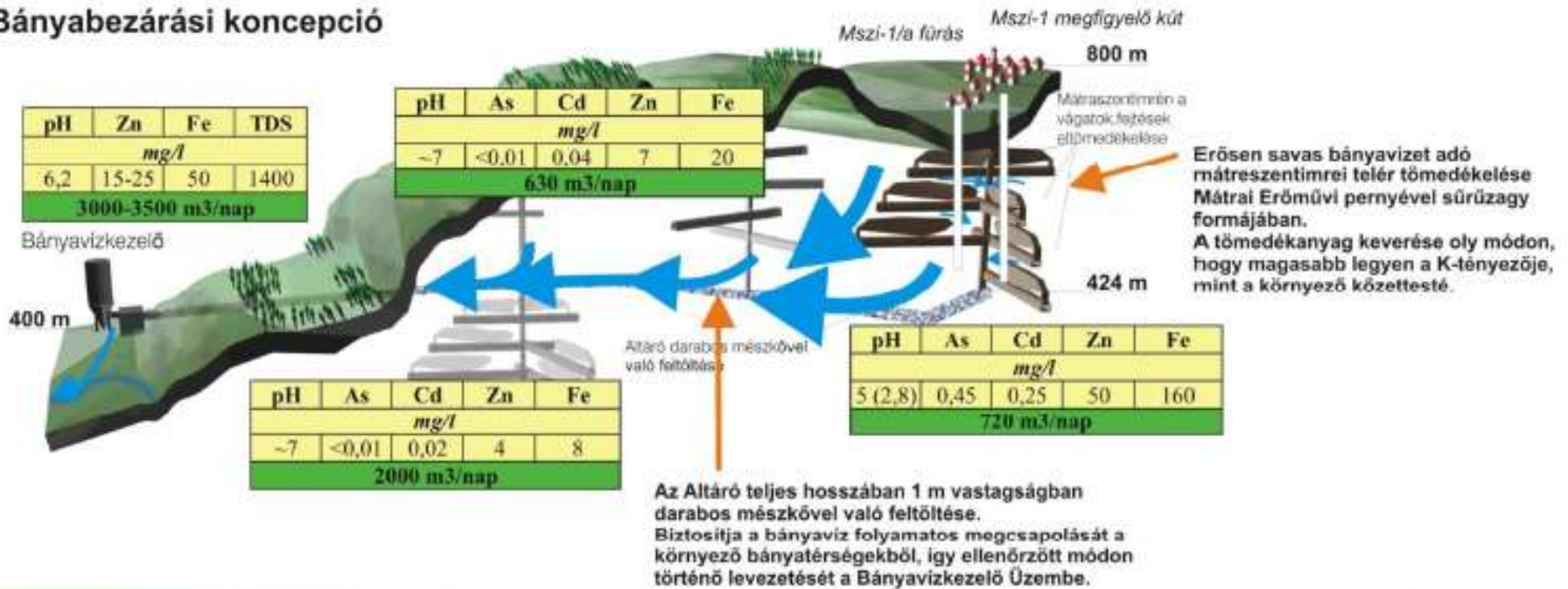
- Bánya szakszerű **bezárása**
- Pontforrások: **eltávolítás és kezelés**
- Pontforrások eltávolítása után visszamaradt szennyezettség
- Diffúz szennyezettség



Kémiaival kombinált fitostabilizáció

Bánya bezárása

Bányabezárási koncepció



A bánya bezárásán dolgozó bányászok



Pontforrások kezelése

- Hagyományos építőmérnöki és hulladékmenedzsment technológiák
- Kiásás, eltávolítás és a flotációs meddőhányón történő elhelyezés
 - Bányászati meddőkupacok
 - Víz tározók üledéke
 - Patak menti kb. 2 m-es legszennyezettebb sáv
- Izolálás, letakarás
 - Flotációs meddőhányó
- Vízkezelés és víztisztítási csapadék tárolása izolált lerakón
 - Meszezéssel semlegesített bányavíz és a keletkező csapadék

Pontszerű szennyezőforrások kezelése

Ipari víztározó (flotációs üzemhez ipari víz)



2002. évi állapot



2008. áprilisi állapot

Remediáció: vízleeresztés, meder kotrás,
üledék elszállítása



2012-es állapot

Biztonságos lerakás

Flotációs meddőhányó felülnézetből



Száraz-völgyi zagyártározó tájrendezése
elvégzett munkák (2005-2010)

kármentesítés
az övárkon
kívül

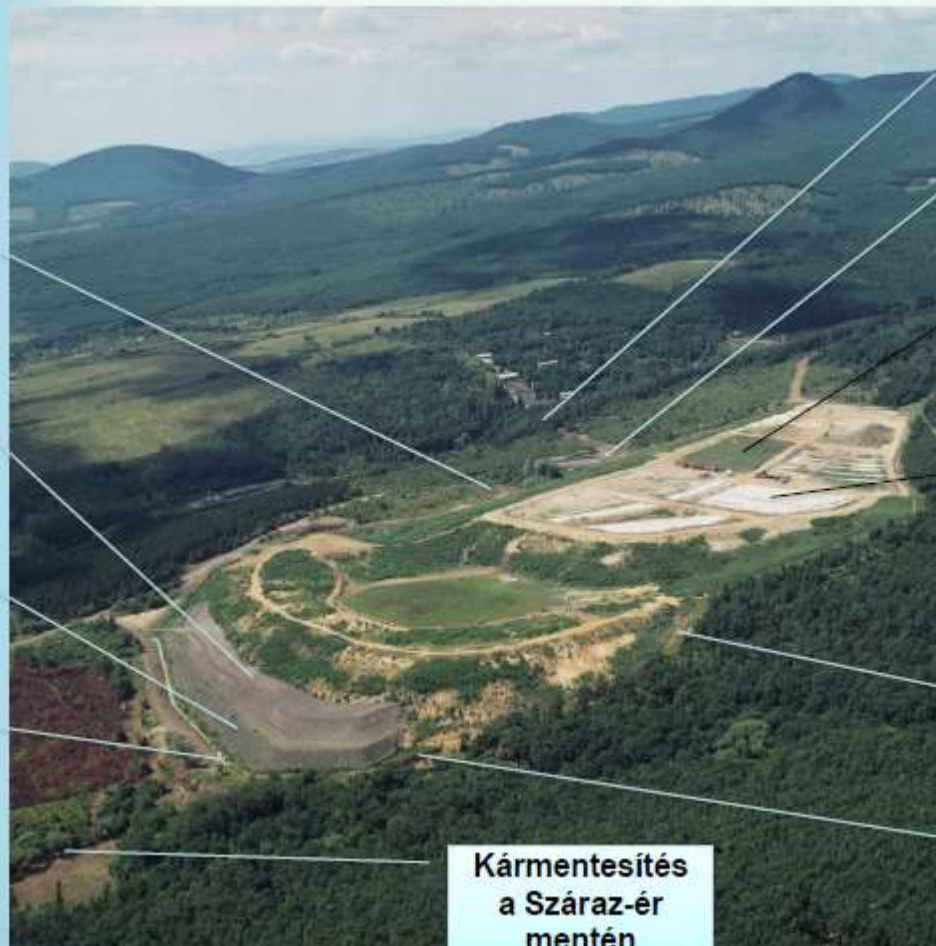
déli gát
erősítés II.
ütem

déli gát
erősítés I. ütem

kitorkoló
műtárgy, 4.
aknakút



Mecsek-Öko zRt.
7634 Pécs
Esztergár Lajos utca 19.
<http://www.mecsekoko.hu>
mecsekoko@mecsekoko.hu



kibocsátási
pont

víztelenítő
rendszer puffer
medence

szennyezett
talaj elhelyezés

felszíni
víztelenítő
rendszer

Felszíni
csapadékvíz
elvezetés

rézsű védelem
gabion
dobozzal

Kármentesítés
a Száraz-ér
mentén

Kémiaival kombinált fitostabilizáció

Cél: hosszú távú hatás elérése

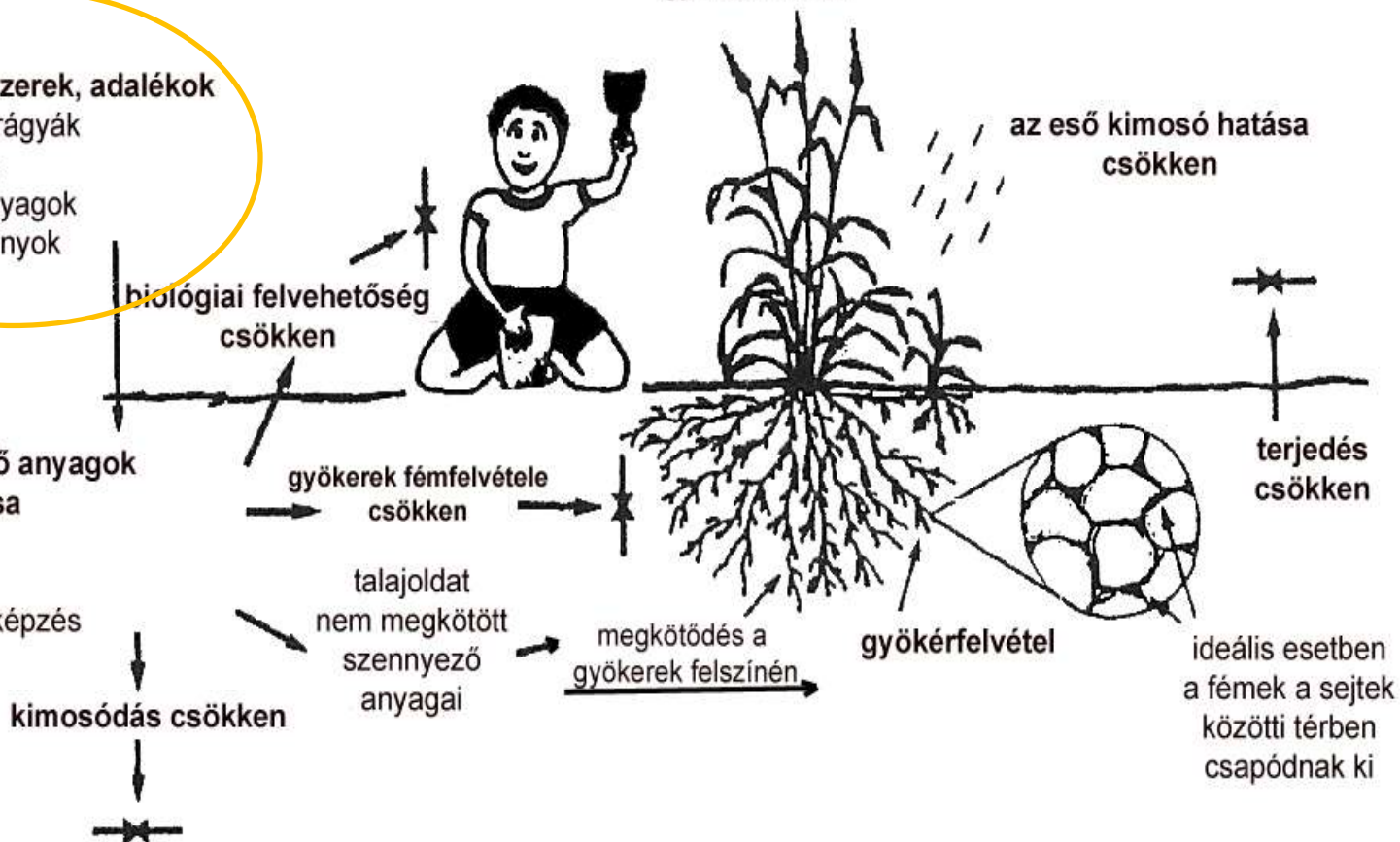
fitostabilizációra alkalmas

növények jellemzői

- könnyen és gyorsan megtelepíthetőek
- kiválóan fedik a talajt
- nagy az evapotranszspirációs sebességük
- rossz a szennyezőanyag-transzlokációjuk
- gyorsan nőnek

talajjavító szerek, adalékok

- foszfátműtrágyák
- vas-oxidok
- szerves anyagok
- agyagásványok



Diffúz szennyezőforrások kezelése kémiaival kombinált fitostabilizációval – demonstrációs kísérlet

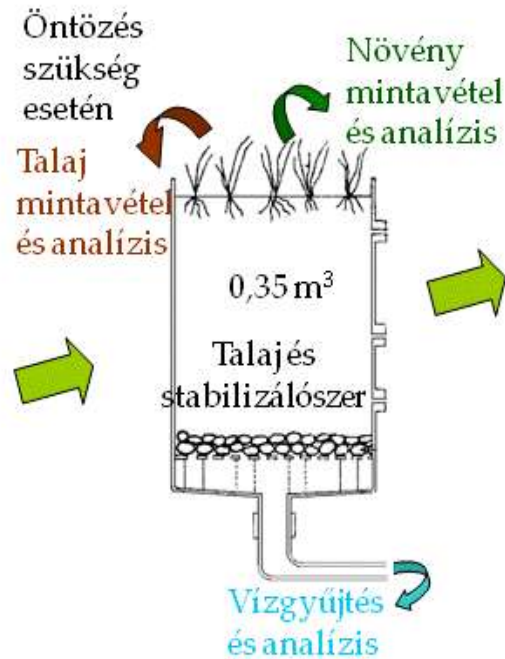
1. Mikrokozmosz



Nedvesítés és homogenizálás kéthavonta

Laboratóriumi körülmények

2. Liziméter



Szabadföldi körülmények

3. Szabadföldi kísérlet



Demonstrációs kísérlet

Szabadszíki kísérleti parcellák bányabérci meddőanyagból
(2007)

Kémiai stabilizálószer: erőművi pernye + mész

Fitostabilizációra alkalmazott növények: fűkeverék, *Sorghum* fajok



Kémiaival kombinált fitostabilizációs technológiai kísérletek eredményei

A prizmákon átfolyó víz fémtartalma

Kezelés	Év	Cd (µg/l)	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	As (µg/l)	pH
Kezeletlen	2007	441	89 079	17,0	<1,80	2,9
Kezeletlen	2009	157	24 126	12,5	11,2	3,3
Pernye	2007	138	30 380	131	<1,80	4,1
Pernye + vas	2009	111	17 111	184	4,23	4,4
Pernye + mész	2007	2,30	226	1,96	20,7 (56–84)**	7,2
Pernye + mész + vas	2009	0,120	29,3	<1,50	33,3 (0–35)**	7,9
Hat.é. felszín alatti vízre*		5,0	200	10	10	

* B szennyezettségi határérték, 6/2009 (IV. 14.) KvVM-EÜM-FVM együttes rendelet

** Miniliziméteres kísérletek alapján

Kémiaival kombinált fitostabilizációs technológiai kísérletek eredményei



Növények fémtartalma pernye+meszes kezelésnél:

Cd: 0,16 mg/kg (h.é.: 1 mg/kg)*

Zn: 58,0 mg/kg (h.é.: 100 mg/kg)*

* Élelmiszerekre és takarmányokra vonatkozó határérték
44/2003. (IV.26.) FVM rendelet és 17/1999. (VI. 16.) EÜM
rendelet

Kémiaival kombinált fitosztabilizációs technológia szabadföldi alkalmazása



Károlytáró



2012

Remediáció ütemezése

- Remediációs munkák befejezése 2015-ig
- Hosszú távú feladatok
 - Bányavíz kezelés
 - Monitoring
 - Utógondozás
- DE: 10 év alatt 34 milliárd Ft, újabb 14 milliárd Ft

Ajánlott irodalom

- Adriano, D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment, Springer-Verlag, New York
- Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S (2004) Role of assisted natural remediation in environmental cleanup, *Geoderma*, 122, 121-142
- Raskin I., Ensley, B.D. (eds) Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean-up the environment, John Wiley and Sons, New York
- Gadd, G.M. (2004) Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation, *Geoderma*, 122, 109-119
- Simon L. (2004) Fitoremediáció, Környezetvédelmi füzetek, BME OMIKK, Budapest
- US EPA (2006) *In situ* treatment technologies for metal contaminated soils, Engineering forum issue paper
- Vera, M., Schippers, A., Sand, W. (2013) Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A, *Appl Microbiol Biotechnol*, 17, 7529-41



KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!



<http://envirottox.hu>