

Néhány potenciálisan mérgező fém frakcióinak meghatározására alkalmazott analitikai módszer értékelése eltérő fizikai talajféleségű mintákon

¹KOVÁCS Katalin, ¹HORVÁTH Márk, ¹HALÁSZ Gábor, ³TAKÁCS Anita, ¹HELTAI György,
¹BOROS Norbert, ²SIPOS Péter, ^{2*}GYÖRI Zoltán

¹Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem, Környezettudományi Intézet, Gödöllő

²Debreceni Egyetem, Táplálkozástudományi Intézet, Debrecen

³Eötvös Loránd Kutatási Hálózat, Ökológiai Kutatóközpont, Duna-Kutató Intézet

(Beérkezett: 2021.01.31.; Elfogadva: 2021.06.23.)

Bevezetés

A XX. századi iparosodás és urbanizáció okozta környezetterhelés miatt a biológusok és környezetkutatók körében kialakult az a meggyőződés, hogy a környezetünkkel harmóniában álló emberi életfeltételek megteremtéséhez szükség van az egyes potenciálisan toxikus elemek biogeokémiai ciklusainak feltérképezésére. Ez nagymértékben kihatott az analitikai kémia módszereire (ADRIANO 2001; HELTAI 2005). Javult a vizsgálatok pontossága és megbízhatósága, csökkent a vizsgálatok elvégzéséhez szükséges idő, de nőtték a költségek (ZÁRAY és MIHUCZ 2006).

Ezen elemek környezeti mobilitásának vizsgálata a környezetvédelmi és az agrokémiai kutatások kiemelt területe lett, mivel a táplálékláncon át az emberi szervezetbe kerülve humán-egészségügyi veszélyt jelentenek (GYÖRI, et al. 1996; CASALINO, et al. 2013). A talajok hosszú évekig képesek a potenciálisan toxikus elemeket mérgező mennyiségben felhalmozni anélkül, hogy azok mérgező hatása a növényeken megnyilvánulna. Ezek a talajból a szálló porral közvetlenül is bejuthatnak az emberi szervezetbe. Egy bizonyos terhelési szint felett a talajok pufferkapacitása kimerül, áteresztővé válnak, és a szennyező anyag az ivóvízbázisba kerül. Ez egy „időzített kémiai bomba” (CSATHÓ 1994; KÁDÁR 1995; HORVÁTH 2004). ZIMMERMANN és WEINDORF (2010) szemle cikkében több új vizsgálati módszert ismertet a potenciálisan toxikus elemek talajból történő meghatározására. Megfigyelhető a környezetvédelmi, az elemanalitikai és az agrokémiai kutatási terület együttműködése (DÁNIEL, et al. 1997; GYÖRI, et al. 2003; SILVA FILHO, et al. 2011; SATPATHY, et al. 2012) is.

A különböző környezeti rendszerek – így a talaj – nehézfém-tartalmának meghatározására számos módszer ismert, melyek alkalmasak a különböző frakciók közelítő becslésére, illetve esetenként a teljes, vagy majdnem teljes elemtartalom meghatározására. A kivonószerek kémhatása, komplexképző képessége, a kivonandó elemek komplexeinek stabilitási állandói, a kivonószerek pH-ja és pufferkapacitása, a

*Levelező szerző: GYÖRI ZOLTÁN Debreceni Egyetem, Táplálkozástudományi Intézet
4032 Debrecen, Böszörményi út 138.
E-mail: gyori.zoltan@unideb.hu

talaj és a kivonószer aránya jelentősen befolyásolja az eljárásokkal kapott eredményeket (BECK 1965; LAKANEN & ERVIÖ 1971; SANDERS, et al. 1986; ADRIANO 2001). Egyes módszerek (GLEYZES et al. 2002, KUBOVÁ, et al. 2008), több lépéses kivonásból állnak, melyekkel az elemek mobilizációját jobban nyomon követhetjük (AYDINALP és MARINOVA 2003; JOKSIC, et al. 2005; TLUSTOS, et al. 2005).

A talajféleségtől való függés mértéke döntően megszabja a módszer használhatóságát.

Jelen dolgozat célja, hogy a környezeti mobilitás szempontjából értékeljük a vizsgálatba vont egy- és többlépéses kioldásos módszerekkel kapott eredményeket.

Élettani szempontból elsősorban nem a talaj elemtartalma döntő, hanem, hogy a talaj milyen intenzitással képes felvehető formájú ionokat szolgáltatni. Adott elem toxicitása annál nagyobb, minél több olyan ion keletkezik, amely az élő szervezetek által felvehető. Ez alapvetően attól függ, hogy a potenciálisan toxikus elem milyen vegyület formájában van.

Az, hogy az elemet milyen vegyület formájában tartalmazza a talaj, nagymértékben függ a talajféleségtől. Ezért két talajféleség toxicitását az összes elemtartalom alapján nem lehet megítélni, mert ugyanaz az elemtartalom talajféleségenként mást jelent, vagyis a módszer függése a talajféleségtől olyan nagy, hogy ezt az összehasonlítást nem teszi lehetővé. A toxikus elemet tartalmazó vegyületek talajféleségtől való nagy függése miatt, az összes elemtartalom meghatározása a toxicitás megítélésére rossz módszer.

Ezzel szemben, ha két azonos elemtartalmú, de különböző talajféleségből valamely kivonószerrel különböző mennyiséget vonunk ki, akkor **nagy a módszer talajféleségtől való függése, de éppen ezért az egy jó módszer**, mert kimutatja, hogy az azonos elemtartalom ellenére különbségek vannak a toxicitásban.

A fentiekből következik, hogy egy kivonatos módszer annál kevésbé alkalmas a különböző talajok összehasonlítására, minél nagyobb részét oldja ki a teljes elemtartalomnak, vagyis a módszerrel kapott érték minél inkább a teljes elemtartalmat reprezentálja.

Másrészt, minél inkább a felvehető ionok mennyiségével arányos a kivont mennyiség, annál alkalmasabb a módszer a különböző talajok összehasonlítására, ugyanis a talajféleségtől függetlenül ugyanazok az ionok toxikusak (BUZÁS 1987, 2012, 2020).

Mivel a felvehető elemforma könnyebben oldható, és az összes elemtartalomnak csak kis részét teszi ki (BUZÁS 1987), a vízzel, vagy gyenge kivonószerekkel kivont kis mennyiségről feltételezhetjük, hogy az inkább a felvehető formák mennyiségével arányos (BUZÁS 2012, 2020).

A dolgozatban a következő rövidítéseket használtuk: MW (mikrohullámú feltárás), DW (desztillált víz), TEA (trietanolamin), DTPA (dietiléntriamin-pentaecetsav, CaCl_2 -DTPA), EDTA (etiléndiamin-tetra-ecetsav), KCl-EDTA, HOAc (ecetsav), LE (Lakanen-Erviö oldat).

Anyag és módszer

Vizsgálatainkhoz a Talajvédelmi Információs és Monitoring Rendszer (TIM) (VÁRALLYAY 1995) adatbázisból származó négy, eltérő fizikai talajféleségű mintát választottunk. A minták legfontosabb sajátosságait az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A vizsgálatokban szereplő TIM minták legfontosabb talajtani paraméterei
(Forrás VÁRALLYAY 1995)

TIM-KÓD (1)	Fizikai talajféleség (2)	K ^A (3)	Agyag % (K ^A alapján) (4)	Összes só % (5)	CaCO ₃ % (6)	pH (CaCl ₂) (7)	pH (H ₂ O) (8)	Humusz % (9)
I 4615	homok talaj	28	13	0,00	0,8	4,75	4,93	1,13
I 0509	homokos vályog talaj	36	19	0,01	<0,1	7,42	7,49	2,70
I 1104	vályog talaj	42	30	0,01	0,6	7,65	8,17	3,42
I 1904	agyag talaj	56	43	0,02	0,1	7,67	7,92	4,22

Annak érdekében, hogy tendenciákat tudjunk megállapítani, a talajmintákat úgy válogattuk össze, hogy agyag- és humusz-tartalmuk, tehát adszorbeáló képességük, valamint pH-juk a homok-, homokos-vályog-, vályog- és agyag-talaj sorrendben nőjön. A vizsgálat során a 2. táblázatban látható öt egy lépéses extrakciós módszert alkalmaztuk.

2. táblázat

Az alkalmazott oldószerek és a minta-előkészítés legfontosabb paraméterei

Oldószer/ Kezelés (1)	Oldószer összetétele (2)	Talaj/ Oldószer arány (3)	Ráztatási idő (min) (4)	pH	Forrás (5)
H ₂ O	H ₂ O	1:10	120	7,5	MSZ 21470-50:1998
CaCl ₂ -DTPA	0,005 M DTPA 0,1 M CaCl ₂ 0,1 M TEA	1:2	120	7,2	LINDSAY, et al. (1978)
KCl-EDTA	0,05 M EDTA (Komplexon III) 0,1 M KCl	1:2	120	4,36	MSZ 20135:1999
LE (6)	0,02 M EDTA (Komplexon II) 0,5 M NH ₄ OAc 0,5 M CH ₃ COOH	1:10	60	4,65	LAKANEN, et al. (1971)
MW (7)	65 m/m% HNO ₃ /30 m/m% H ₂ O ₂	-	-		MSZ 21470-50:1998

Az egy lépéses eljárásokat három ismétlésben végeztük el a kivonástól a műszeres mérésig. Kétféle szekvens, azaz egymás utáni extrakciós vizsgálatot is végeztünk, amelyek során a mintákat lépésenként növekvő erélyességű kivonószerekkel reagáltattuk.

Az Európai Szabványügyi Testület által ajánlott, 3+1 lépéses BCR (Bureau Communautaire de Référence) (URE, et al. 1993; RAURET, et al. 1999) eljárás nemcsak a szennyezett talajok, üledékek vizsgálatára alkalmas (PUEYO, et al. 2008; TAKÁC, et al. 2009), hanem a trágyázás és a műtrágyázás talajokra gyakorolt hosszú távú hatásának észlelésére is (SUNGUR, et al. 2015) (3. táblázat).

Hasonló a MCGRATH és CEGARRA (1992) által kifejlesztett szekvens kioldás, csak más reagenseket alkalmaz (4. táblázat).

3. táblázat

A BCR szekvens extrakció lépései és az egyes lépések információtartalma

LÉPÉSEK (1)	KÉMIAI INFORMÁCIÓ (2)
1. LÉPÉS 0,11 M HOAc	Kicserélhető és karbonátokhoz kötött elemtartalom
2. LÉPÉS 0,1 M NH ₂ OH – HCl (pH = 2)	Redukálható (pl. vas-, mangán oxi-hidroxidokhoz kötött) elemtartalom
3. LÉPÉS 8,8 M H ₂ O ₂ –os főzés + 1 M NH ₄ OAc (pH = 2)	Oxidálható (pl. szulfidokhoz és szerves anyaghoz kötött) elemtartalom
+ 1 LÉPÉS Királyvizes roncsolás	úgynevezett összes elemtartalom

4. táblázat

A MCGRATH és CEGARRA által kidolgozott szekvens extrakció lépései és az egyes lépések információtartalma

LÉPÉSEK (1)	KÉMIAI INFORMÁCIÓ (2)
1. LÉPÉS 0,1 M CaCl ₂	Vízoldható és kicserélhető elemtartalom
2. LÉPÉS 0,5 M NaOH	Szerves anyaghoz kötött elemtartalom
3. LÉPÉS 0,05 M Na ₂ -EDTA	Komplex formákhoz kötött elemtartalom
4. LÉPÉS Királyvizes roncsolás	úgynevezett összes elemtartalom

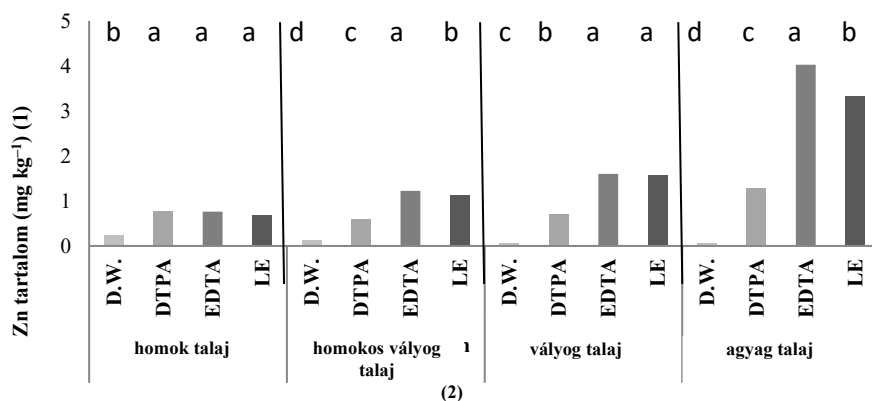
Elvégeztük a minták Magyar Szabvány (MSZ 21470-50) szerinti, mikrohullámú kezeléssel egybekötött H₂O₂+HNO₃ eleggyel való roncsolását is. Elfogadtuk, hogy a Magyar Szabvány szerint a mikrohullámú feltárás utáni elemtartalom környezetvédelmi szempontból teljes elemtartalomnak tekintendő.

A kivonatok elemtartalmának meghatározása ICP-OES technikával történt, HORIBA JOBIN YVON ACTIVA-M ICP-OES készülékkel. Az eredmények statisztikai értékelésére SPSS for Windows 27 programcsomagot használtunk. Az átlag értékeket varianciaanalízissel és Duncan post-hoc teszttel hasonlítottuk össze.

Az eredmények értékelése és következtetések

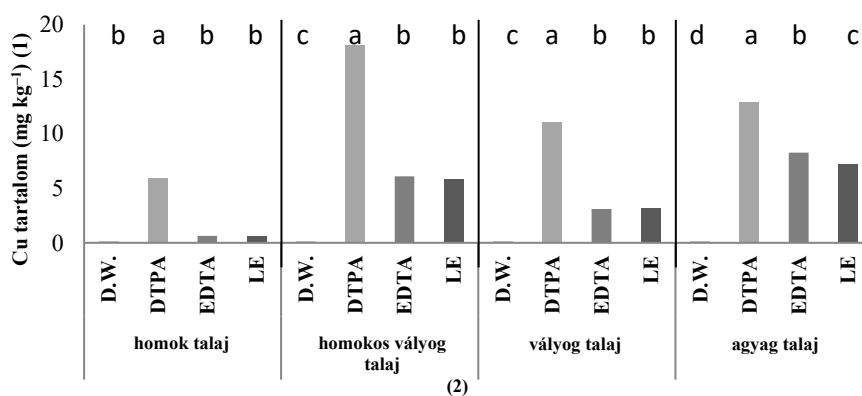
Ebben az összeállításban 4 elem, a Zn, Cu, Fe és Ni vizsgálatának eredményeit mutatjuk be, amelyek közül az első három meghatározó szerepet játszik a növénytáplálásban. (A Fe csak extrém nagy koncentrációban tekinthető toxikusnak, gyakrabban találkozunk vashiánnyal). Ezek az elemek különböző kelátképzőkkel eltérő stabilitású komplex vegyületeket alkotnak (BECK 1965;).

Az 1–4. ábrákon a desztillált vízzel és a komplexképzőket is tartalmazó kivonószerekkel kapott eredményeket hasonlítjuk össze. A koncentrációt mg kg^{-1} talaj mértékegységben adjuk meg. Az oszlopok feletti betűk a statisztikailag igazoltan különböző átlagokat jelölik (az eltérő betűkkel jelölt oszlopok között $p < 0,05$ -öt meghaladó különbség van).



1. ábra

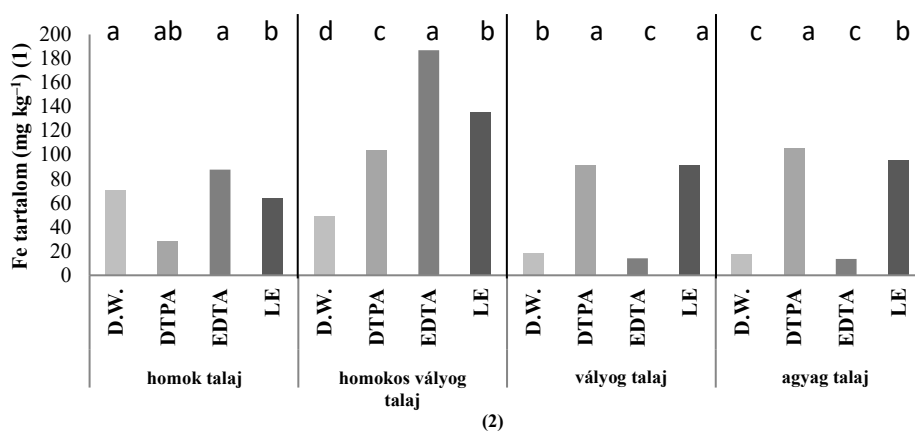
Egylépéses kioldások eredményeinek összehasonlítása Zn elem esetében



2. ábra

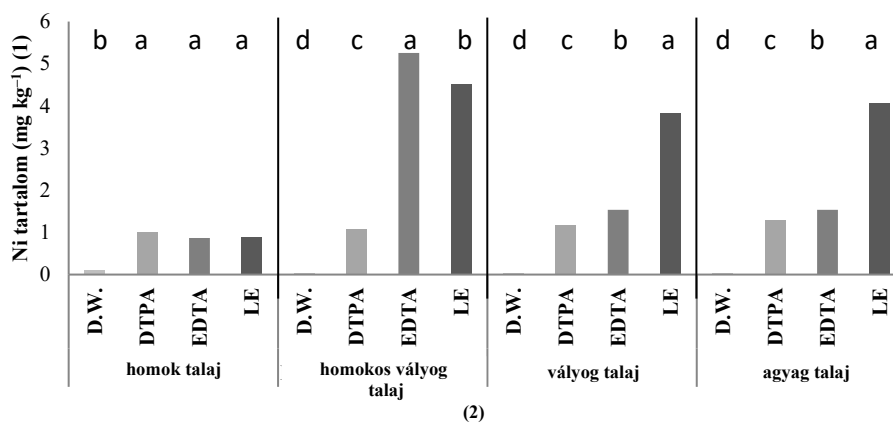
Egylépéses kioldások eredményeinek összehasonlítása Cu elem esetében

A desztillált vízzel kivont elemtartalom csak a vasnál haladta meg lényegesen a kimutathatósági határt, de az eredmények nagy szórása miatt a vasnál sem találtunk a talajok között statisztikailag igazolható különbséget, így a vizes kivonattal kivont mennyiségeket a továbbiakban nem értékeljük.



3. ábra

Egylépéses kioldások eredményeinek összehasonlítása Fe elem esetében



4. ábra

Egylépéses kioldások eredményeinek összehasonlítása, Ni, elem esetében

Az 5–8. táblázatok az egyes talajokon tapasztalt kioldási arányokat mutatják a MSZ 21470-50 szerinti, mikrohullámú kezeléssel egybekötött roncsolással kapott elemtartalmakhoz képest.

5. táblázat

Homok talajon tapasztalható kioldási arányok a mikrohullámú feltáráshoz képest

(1)	Elem (2)	MW (mg kg ⁻¹) (3)	Kioldási arány a mikrohullámú feltáráshoz képest (%) (4)			
			DW	DTPA	EDTA	LE
I 4615 HOMOK TALAJ	Cu	8,1	1,5%	72,7%	8,1%	7,5%
	Fe	10997	0,6%	0,3%	0,8%	0,6%
	Ni	17,3	0,1%	0,6%	0,5%	0,5%
	Zn	22,5	1,0%	3,4%	3,4%	3,0%

6. táblázat

Homokos vályog talajon tapasztalható kioldási arányok a mikrohullámú feltáráshoz képest

(1)	Elem (2)	MW (mg kg ⁻¹) (3)	Kioldási arány a mikrohullámú feltáráshoz képest (%) (4)			
			DW	DTPA	EDTA	LE
I 0509 HOKOS VÁLYOG	Cu	14,92	0,8%	12,2%	40,8%	38,9%
	Fe	21133	0,2%	0,5%	0,9%	0,6%
	Ni	35,32	0,1%	3,0%	14,9%	12,8%
	Zn	49,63	0,2%	1,2%	2,5%	2,8%

7. táblázat

Vályog talajon tapasztalható kioldási arányok a mikrohullámú feltáráshoz képest

(1)	Elem (2)	MW (mg kg ⁻¹) (3)	Kioldási arány a mikrohullámú feltáráshoz képest (%) (4)			
			DW	DTPA	EDTA	LE
I 1104 VÁLYOG TALAJ	Cu	16,8	0,6%	65,8%	18,5%	18,9%
	Fe	22155	0,1%	0,4%	0,1%	0,4%
	Ni	11,7	0,0%	1,0%	1,3%	3,2%
	Zn	51,4	0,1%	1,4%	3,1%	3,1%

8. táblázat
Agyag talajon tapasztalható kioldási arányok a mikrohullámú feltáráshoz képest

(1)	Elem (2)	MW (mg kg ⁻¹) (3)	Kioldási arány a mikrohullámú feltáráshoz képest (%) (4)			
			DW	DTPA	EDTA	LE
I 1904 AGYAG TALAJ	Cu	26,2	0,4%	49,3%	31,6%	27,5%
	Fe	29395	0,1%	0,4%	0,1%	0,3%
	Ni	50,6	0,1%	2,6%	3,0%	8,1%
	Zn	75,8	0,1%	1,7%	5,3%	4,4%

A minták további értékelése céljából elvégeztük az korábban említett egymás utáni, azaz szekvens kioldásokat is. Ezek első három lépése, az irodalmi források szerint, döntően a könnyen mobilizálható elemtartalom becslésére alkalmasak természetes vagy antropogén hatású elemoldások esetén (SAKAN, et al. 2009; HELTAI, et al. 2018), valamint a műtrágyák tartamhatásának megfigyelésére is, amint azt GYÖRI (1996) vagy ZHUANG és MCBRIDGE (2013) munkáiban megtalálhatjuk. A Tiszai 2000 évi nehézfém szennyeződés ártéri talajainak vizsgálata során megállapították (GYÖRI, et al. 2015; SAKAN, et al. 2007), hogy az ártéri talajok szekvens kivonási oldatainak fémion koncentrációi jól jellemzik a szennyeződések oldhatósági állapotát.

A kivonási lépésekkel kapott eredményekből összefoglaló táblázatot készítettünk (9. táblázat). A növekvő erélyességű kivonószerek által kivont mennyiségeket nem a plusz egy lépésként ajánlott királyvizes roncsolással kapott elemtartalommal, hanem a Magyar Szabvány (H₂O₂+HNO₃ roncsolás) szerinti úgynevezett összes elemtartalommal hasonlítottuk össze.

A talajvizsgálatok fejlődését követve azt találták (BUZÁS 2012), hogy egyre gyengébb kémhatású kivonószereket (vizet, híg sóoldatokat, 0,01 M kalcium-klorid oldatot) használnak.

A mérési eredmények alapján megkíséreljük kiválasztani a vizsgálatba vont módszerek közül azokat, amelyek a talajból már biztonsággal meghatározható mennyiségű elemet vonnak ki, de még feltételezhető (BUZÁS 2020), hogy a kivont mennyiség inkább a felvehető ionok mennyiségével, és nem egyszerűen a teljes elemtartalommal arányos.

Az 5–8. táblázatokból látható, hogy a mikrohullámú feltárással kapott Zn-, Cu-, Fe- és Ni-tartalmak, a homok-, homokos vályog-, vályog- és agyag-talaj sorrendben, vagyis az agyag- és humusz-tartalmukkal, valamint pH-jukkal és kötöttségükkel párhuzamosan nőnek. (Ettől egyedül a Ni mutat kisebb eltérést, mert a vályogtalaj Ni-tartalma a legkisebb, de a négy talajféleséget tekintve, a tendencia a nikkelnél is megállapítható.)

Egy olyan összetett rendszerben, mint a talaj, az egyes talajtulajdonságok, így az agyag- és humusztartalom, valamint a pH hatása vizsgálataink alapján nem

különíthető el, de mint várható volt, a nagyobb agyag- és humusztartalmú és magasabb pH-jú talajok ezekből az elemekből többet halmoztak fel.

A vízdíszítható elemtartalom meghatározása bonyolult, mivel különleges szűrőket kell alkalmazni a vízdíszítható kolloid mérészavaró anyagok eltávolítására. Mivel általában nagyon kis, és időben változó elemmennyiségről van szó, nagy a hibalehetőség. A vizes kivonást nem tudtuk értékelni.

A vizsgált elemek közül a Cu kötődik legerősebben a talaj szerves alkotóihoz (ALLOWAY 1995; ADRIANO 2001). A kivonószerekben alkalmazott kelátképzők azonban sokkal stabilabb komplexeket képeznek a rézzel, mint a talajok kelátképzésre hajlamos vegyületei. Vizsgálati eredményeink is azt mutatják, hogy a növekvő humusztartalom nem csökkentette sem a kivont mennyiséget, sem a kivonási arányt (5–8. táblázat). A négy talajféleség átlagában a Cu kivonási százaléka 32,5, amíg a vasé 0,5, a nikkelé 4,4, a cinké pedig kereken 3. A Cu és a másik három elem kivonási százaléka közti különbség messze szignifikáns. Mivel a kivonószerek az összes réztartalomnak mintegy harmadát kivonták, feltételezhető volt, hogy a kivont mennyiség a Cu tartalommal lesz arányos, amit eredményeink igazoltak is. A minták réztartalma a homok-, homokos vályog-, vályog-, agyag-talaj sorrendben nő, és ugyanilyen sorrendben nőtt a kivonószerek átlagaként számított kivonási százaléka is (29; 31; 34; és 36%). A kivont mennyiség a Cu tartalom növekedésével párhuzamosan azáltal még jobban nőtt, hogy a kivonószerek a nagyobb réztartalomból nagyobb százalékból vonták ki a rézet. Ha a számolást az egyedi kivonószerek összehasonlításával értékeltük, akkor a vályog talajnál 68,3%, a homoknál 72,7%, az agyagnál 49,3% szemben a homokos vályog 12,2% értékével. Ez utóbbinál az EDTA értéke több mint 40 % az agyagnál több mint 30 %.

Ezek a kivonószerek tehát Cu esetében kevésbé alkalmasak az egyes talajféleségek toxicitása közti különbségek kimutatására, mivel a kivont mennyiség láthatóan az összes réztartalommal arányos.

A rézzel ellentétben, a másik három elemnél az egyes talajféleségeknél kivont kis elemmennyiségek esetenként nagyságrendileg is különböznek, így az elméleti megfontolásunknak megfelelően feltételezhető, hogy az egyes talajféleségek toxicitása közti különbséget mutatják.

A két szekvens módszerrel kapott eredményeket a 9. táblázatban foglaltuk össze. A vasnál kapott mérési eredményeket azok szórása miatt a szekvens módszereknél nem lehet értékelni.

Megállapítható, hogy a BCR agresszívebb kivonószereket használ, mint a McGrath módszer, ennek megfelelően a BCR módszerrel a talajok átlagában az elemek 36, a McGrath módszerrel pedig csak 9%-át vontuk ki.

A BCR módszernél nincs vízserű gyenge kivonószér, amiből a különböző talajok összes elemtartalmából felszabaduló ionok mennyiségére lehetne következtetni. Az ecetsav, mint leggyengébb kivonószér, a kicserélhető elemtartalom mellett kivonja a karbonátokhoz kötött, vagyis biztosan nem szabad ionos elemtartalmat is (3. táblázat).

Mivel a BCR módszer minden kivonószérével sok elemet vonunk ki, nincs érdemi különbség az elemek egyes talajoknál mért kivonási százaléka között, ami

figyelembe véve, hogy a talajok elemtartalma a homoktól az agyagtalajig nő, azt jelenti, hogy a kivont mennyiség az összes elemtartalommal arányos.

Lényegében ugyanezt mondhatjuk a McGrath módszer két agresszívebb kivonószeréről is, annak ellenére, hogy lényegesen kevesebb elemet vonnak ki. Ezzel szemben a 0,1 mólos kalcium-kloridos kivonatból a vízzeloldható és kicserélhető elemtartalomra lehet következtetni (4. táblázat), így minden bizonnyal a talajok toxicitását mutatja.

9. táblázat

A szekvens módszerekkel kivont elemek kioldási arányai a mikrohullámú feltáráshoz képest különböző talajtípusokon

(1)	(2) Elem	Kioldási arány a mikrohullámú feltáráshoz képest (%) (3)					
		BCR (4)			McGrath (5)		
		HOAc	NH ₂ OH– HCl	H ₂ O ₂ – NH ₄ OAc	CaCl ₂	NaOH	Na ₂ EDTA
I 4615 HOMOK TALAJ	Cu	12,4	25,5	27,2	0,3	7,3	13,5
	Fe	0,0	6,8	3,0	0,0	0,0	0,9
	Ni	13,9	20,0	9,4	0,5	3,3	1,2
	Zn	4,2	16,9	9,8	0,7	0,3	2,5
I 0509 HOKOS VÁLYOG	Cu	11,5	25,1	26,9	2,3	7,0	11,4
	Fe	0,0	6,4	3,3	0,0	0,0	0,9
	Ni	17,6	19,7	0,4	0,5	2,8	0,8
	Zn	5,9	14,6	8,2	0,8	3,4	6,0
I 1104 VÁLYOG TALAJ	Cu	11,2	28,0	29,0	2,3	7,3	11,9
	Fe	0,0	6,3	0,5	0,0	0,0	10,0
	Ni	6,8	19,6	9,5	0,1	2,3	7,5
	Zn	3,8	20,3	10,0	0,7	0,3	2,5
I 1904 AGYAG TALAJ	Cu	13,2	26,3	27,3	0,2	7,8	11,2
	Fe	0,0	8,0	3,2	2,1	0,0	0,9
	Ni	7,8	20,5	9,6	0,5	2,6	0,8
	Zn	5,3	13,2	10,9	0,7	0,3	2,7

Javasolható, hogy további TIM minták vizsgálatával végezzenek szekvens kivonást, mivel az így kapott eredmények alapul szolgálhatnak a megállapításink pontosítására.

Összefoglalás

Munkánk során potenciálisan toxikus fémek frakcióinak meghatározására alkalmazott analitikai módszereket kívántunk értékelni, azok talajfőleségtől való függése alapján.

A talajfőleségtől való függés mértéke döntően megszabja a módszer használhatóságát. Jelen dolgozat célja, hogy a Cu, a Zn, a Fe és a Ni környezeti mobilitása szempontjából értékelje a vizsgálatba vont egy- és többlépéses kioldásos módszereket.

Vizsgálatainkhoz a TIM adatbázisból származó négy, eltérő fizikai talajfőleségű mintát választottunk (homok-, homokos vályog-, vályog- és agyag-talaj sorrendjében növekvő agyag- és humusztartalommal és pH-val).

Öt különböző kivonószerezrel végzett egy lépéses extrakciót és kétféle szekvens, azaz 3+1 lépéses egymás utáni extrakciós vizsgálatot végeztünk (BCR és McGrath módszerekkel).

Elvégeztük a minták Magyar Szabvány (MSZ 21470-50) szerinti, mikrohullámú kezeléssel egybekötött, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ eleggyel való roncsolását is. Az így megállapított elemtartalom környezetvédelmi szempontból teljes („összes”) elemtartalomnak tekinthető.

A mérési eredmények alapján megkíséreltük kiválasztani a vizsgálatba vont módszerek közül azokat, amelyek a talajból már biztonsággal meghatározható mennyiségű elemet vonnak ki, de a kivont mennyiség még nem a teljes elemtartalommal arányos.

A mikrohullámú feltárással kapott Zn-, Cu-, Fe- és Ni-tartalmak, a homok-, homokos vályog-, vályog- és agyag-talaj sorrendben, vagyis az agyag- és humusztartalmukkal, valamint pH-jukkal párhuzamosan nő. Egy olyan összetett rendszerben, mint a talaj, az egyes talajtulajdonságok, így az agyag- és humusztartalom, valamint a pH hatása vizsgálataink alapján nem különíthető el, de mint várható volt, a nagyobb agyag- és humusztartalmú és magasabb pH-jú talajok ezekből az elemekből többet halmaztak fel.

Mivel a kelátképzőket tartalmazó kivonószerek az összes réztartalomnak mintegy harmadát kivonták, a kivont mennyiség a réztartalommal volt arányos, vagyis a réztartalom növekedésével párhuzamosan nőtt.

Ezek a kivonószerek tehát Cu esetében kevésbé alkalmasak az egyes talajfőleségek toxicitása közti különbségek kimutatására.

A rézzel ellentétben, a másik három elemnél az egyes talajfőleségeknél kivont kis elemmennyiségek esetenként nagyságrendileg is különböztek, így az elméleti megfontolásunknak megfelelően feltételezhető, hogy az egyes talajfőleségek toxicitása közti különbséget mutatják.

A két szekvens módszernél a vasnál kapott mérési eredményeket azok szórása miatt nem lehetett értékelni.

Megállapítható, hogy a BCR agresszívebb kivonószereket használ, mint a McGrath módszer, ennek megfelelően a BCR módszerrel a talajok átlagában az elemek 36, a McGrath módszerrel pedig csak 9%-át vontuk ki.

A BCR módszerrel nincs vízszertű gyenge kivonószert, amiből a különböző talajok összes elemtartalmából felszabaduló ionok mennyiségére lehetne következtetni. Az ecetsav, a leggyengébb kivonószert, de a kicserélhető elemtartalom mellett kivonja a karbonátokhoz kötött, vagyis biztosan nem szabad ionos elemtartalmat is.

Mivel a BCR módszer minden kivonószertével sok elemet vonunk ki, nincs érdemi különbség az elemek egyes talajoknál mért kivonási százaléka között, ami figyelembe véve, hogy a talajok elemtartalma a homoktól az agyagtalajig nő, azt jelenti, hogy a kivont mennyiség az összes elemtartalommal arányos.

Lényegében ugyanezt mondhatjuk a McGrath módszer két agresszívebb kivonószertéről is, annak ellenére, hogy lényegesen kevesebb elemet vonnak ki. Ezzel szemben a módszer leírása szerint, a 0,1 mólos kalcium-kloridos kivonattól a vízdoldható és kicserélhető elemtartalomra lehet következtetni, így minden bizonnyal a talajok toxicitását mutatja.

Kulcsszavak: kivonószertek, egymás utáni kivonás, nehézfémek, talaj, kioldási arány

Köszönetnyilvánítás

Ezt a kutatást az Innovációs és Technológiai Minisztérium támogatta a Tématerületi Kiválósági Program 2020, Intézményi Kiválóság Alprogram (TKP2020-IKA-12) keretében a Szent István Egyetem vízzel kapcsolatos kutatásainak körében. Szerzők köszönik a NÉBIH Növény-, Talaj- és Agrárkörnyezet-védelmi Igazgatóság Fenntartható Gazdálkodási Osztályának adatszolgáltatását.

Irodalom

- ADRIANO, D. C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer. New York.
- ALLOWAY, B. J., 1995. Heavy Metals in Soils. Chapman&Hall London.
- AYDINALP, C., MARINOVA, S., 2003. Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. Polish Journal of Environmental Studies **12**. (5) 629–633.
- BECK, M., 1965. Komplex egyensúlyok kémiája. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- BUZÁS, I. 1987. Bevezetés a gyakorlati agrokémiába. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
- BUZÁS, I. 2012. Talaj-, trágya és növényvizsgálatok. Agrokémia és Talajtan. **61**. Supplementum. 2. Szakkommentek, 7–46.
- BUZÁS, I., 2020. Javaslat néhány agrokémiai alapfogalom pontosítására. Agrokémia és Talajtan. **60**. (1–2) 91–105.
- CASALINO, C., MALANDRINO, M., GIACOMINO, A., ABOLLINO, O., 2013. Total and fractionation metal contents obtained with sequential extraction procedures in a sediment core from Terra Nova Bay, West Antarctica. Antarctic Science. **25**. (1) 83–98.

- CSATHÓ, P., 1994. A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés. MTA TAKI. Budapest.
- DÁNIEL, P., KOVÁCS, B., PROKISCH, J., GYÖRI, Z., 1997. Heavy metal dispersion detected in soils and plants alongside roads in Hungary. *Chemical Speciation and Bioavailability*. **9**. (3) 83–93.
- GLEYZES, C., TELLIER, S., ASTRUC, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.* **21**. 451–467.
- GYÖRI, Z., GOULDING, K., BLAKE, L., PROKISCH, J. 1996. Changes in the heavy metal contents of soil from the Park Grass Experiment at Rothamsted Experimental Station. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. **354**. (5–6) 699–702.
- GYÖRI, Z., ALAPI, K., SIPOS, P. ZUBOR, Á., 2003. Effects of Heavy Metals on Floodplain Soils and Pastures of the River Tisza, Hungary I. Examination of Soil and Herbaceous Plants in the Upper Tisza. ADRIANO, D., C., NÉMETH, T., GYÖRI, Z. (eds.) *Natural Attenuation of metals along the Tisza River-Floodplain-Wetlands Continuum*. University of Debrecen. Debrecen.
- GYÖRI, Z., BOROS, N., SIPOS, P., BERTÁNE SZABÓ, E., KOVÁCS, K., HORVÁTH, M., TAKÁCSM, A., HELTAI, G., 2015. Evaluation of heavy metal content of upper Tisza river floodplain soils during the last decade. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*. **43**. (1) 15–19.
- HELTAI, G., 2005. Elemanalitikai és speciációs analitikai módszerek kifejlesztése és alkalmazása mezőgazdasági-környezetvédelmi célokra. MTA Doktori Értekezés. Budapest.
- HORVÁTH, A., 2004. Talajszennyezés, Talajszennyező források egészségkárosító hatása. DURA, G. (szerk.) *Környezet egészségtani jegyzetek*. Fodor József Országos Közegészségügyi Központ Országos Környezet egészségügyi Intézete kiadványa. Budapest.
- JOKSIC, A.S., KATZ, S.A., HORVAT, M., MILALCIC, R., 2005. Comparison of the single and sequential extraction procedures for assessing metal leaching from dredged coastal sediments. *Water, Air and Soil Pollution*. **165**. 265–283.
- KÁDÁR, I., 1995. A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése kémiai elemekkel Magyarországon. MTA TAKI. Budapest.
- KUBOVÁ, J., MATÚŠ, P., HAGAROVÁ, I., BUJDOŠ, M., MEDVED, J., 2008. Extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*. **75**. 1110–1122.
- LAKANEN, E., ERVIÖ, R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soil. *Acta Agr. Fenn.* **123**. 223–232.
- LINDSAY, W.L., NORWELL, W.A., 1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*. **42**. 421–428.
- MCGRATH, S. P., CEGARRA, J., 1992. Chemical Extractability of Heavy Metals During and After Long-Term Applications of Sewage Sludge to Soil. *Journal of Soil Science*. **43**. 313–321.

- MSZ 20135:1999. A talaj oldható tápelemtartalmának meghatározása. Magyar Szabványügyi Testület. Budapest.
- MSZ 21470-50:1998. Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és az oldható toxikuselem-, nehézfém-, és a króm (VI) tartalom meghatározása. Magyar Szabványügyi Testület. Budapest.
- PUEYO, M., MATEU, J., RIGOL, A., VIDAL, M., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., RAURET G., 2008. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*. **152**. (3) 330–341.
- RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F., SAHUQUILLO, A., RUBIO, R., DAVIDSON, C., URE, A., QUEVAUVILLER, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J Environ Monit*. **1**. 57–61.
- SAKAN, S. M., DORDEVIC, D. S., MANOJLOVIC, D. D., PREDRAG, P. S., 2007. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environmental Managements*. **90**. 3382–3390.
- SANDERS, J. R., TREVOR, MCM., CHRISTENSEN, B. T., 1986. Extractability and bioavailability of zinc, cadmium and copper in three Danish soils sampled 5 years after application of sewage sludge. *J. Sci. Food Agric*. **37**. 1155–1164.
- SATPATHY, K., MOHANTY, A. K., PRASAD, M. V. R., NATESAN, U., SARKAR, S. K., 2012. Studies on the variations of heavy metals in the marine sediments off Kalpakkam, East Coast of India, *Environmental Earth Sciences*. **65**. (1) 89–101.
- SILVA FILHO, E. V., JONATHAN, M. P., CHATTERJEE, M., SARKAR, S. K., SELLA, S. M., BHATTACHARYA, A., SATPATHY, K. K., 2011. Ecological consideration of trace element contamination in sediment cores from Sudarban wetland, India. *Environmental Earth Sciences*. **63**. (6) 1213–1225.
- SUNGUR, A., SOYLAK, M., YILMAZ, E., YILMAZ, S., OZCAN, H., 2015. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chemical Speciation and Bioavailability*. **6**. (4) 219–230.
- URE, A. M., QUEVAUVILLER, PH., MUNTAU, H., GRIEPINK, B., 2006. Speciation of heavy metals in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of Commission of the European Communities, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. **51**, (1) 35–151.
- TAKÁC, P., SZABOVÁ, T., KOZÁRIKOVÁ, L., BENKOVÁ, M., 2009. Heavy metals and their bioavailability from soils in the long-term polluted Central Spiš region of SR. *Plant Soil Environ*. **55**. (4) 167–172.
- TLUSTOS, P., SZÁKOVÁ, I., STÁRKOV, A., PÁVLIKOVÁ, D., 2005. A comparison of sequential extraction procedures for fractionation of arsenic, cadmium, lead, and zinc in soil. *Central European Journal of Chemistry*. **3**. (4) 830–851.
- VÁRALLYAY, G., 1995. TIM: Talajvédelmi Információs és Monitoring Rendszer, 1. kötet. Módszertan. Földművelésügyi Minisztérium. Budapest.

- ZÁRAY, G., MIHUCZ, V. G., 2006. Az elemanalitika korszerű módszerei. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- ZIMMERMAN, A. J. WEINDORF, C. D., 2010. Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*. **3**. (4) 1–7.
- ZHUANG, P., MCBRIDE, M. B., (2013). Changes During a Century in Trace Element and Macronutrient Concentrations of an Agricultural Soil. *Soil Science*. **178**. (3) 105–108.

Evaluation of analytical methods for the determination of different potentially toxic metal fractions in soils with different physical properties

¹K. KOVÁCS, ¹M. HORVÁTH, ¹G. HALÁSZ, ³A. TAKÁCS, ¹G. HELTAL, ¹N. BOROS,
²P. SIPOS, ^{2*}Z. GYÓRI

¹Institute of Environmental Sciences, Hungarian University of Agriculture and Life Sciences, Gödöllő

²Institute of Nutrition, University of Debrecen, Debrecen

³Danube Research Institute, Centre for Ecological Research, Eötvös Loránd Research Network, Budapest

Summary

In this study, we aimed to evaluate some analytical methods used to determine the fractions of potentially toxic metals, based on their dependence on soil type.

The degree of dependence on soil type determines the applicability of the method. The aim of the present paper is to evaluate the single- and multi-step extraction methods included in the study in terms of the environmental mobility of Cu, Zn, Fe and Ni.

For the studies, we selected four samples with different physical soil types from the Soil Information and Monitoring System database.

In order to establish trends, soil samples were selected so that their clay and humus content, i.e., their adsorption capacity as well as their pH increased in the order of sand, sandy loam, loam and clay soils.

One-step extractions with five different extractants and two sequential extraction analyses including 3+1 steps were performed (BCR and McGrath methods).

We also performed the digestion of the samples with H₂O₂ + HNO₃ solvent combined with microwave treatment according to the Hungarian Standard (MSZ 21470-50). The element content determined in this way can be considered as the "total" element content from the environmental point of view.

Based on the results of the analyses, we tried to select from the methods included in the study those that already extract a safe amount of elements from the soil, but the extracted amount is not yet proportional to the total element content.

The Zn, Cu, Fe and Ni contents resulting from microwave digestion increased in the order of sand, sandy loam, loam and clay soils, i.e. in parallel with the clay and humus content and pH of the soils.

As the extractants containing chelating agents extracted about one-third of the total copper content, the amount extracted was proportional to the copper content, i.e. it increased in parallel with the increase in copper content. Thus, in the case of copper, these extractants are less suitable for detecting differences in the toxicity of different soil types.

In contrast to copper, in the case of the other three elements, the small amounts extracted from each soil type also differed in order of magnitude, so according to our theoretical consideration, it can be assumed that they show a difference between the toxicity of each soil type.

The results obtained with iron using the two sequential methods could not be evaluated due to their standard deviation.

It can be stated that BCR uses more aggressive extractants than the McGrath method, accordingly, the BCR method extracted 36%, whereas the McGrath method only 9% of the elements on average of the soils.

The BCR method does not have an aqueous weak extractant, which would indicate the amount of ions released from the total element content of the different soils. Acetic acid is the weakest extractant, but in addition to the exchangeable element content, it also extracts the ionic element content bound to carbonates, which is certainly not free.

Because a large amount of elements is extracted with each extractant in the BCR method, there is no significant difference in the percentage of elements extracted for each soil, which, given that soil element content increases from sand to clay soil, means that the extracted amount is proportional to total element content.

Basically, the same can be said for the two more aggressive extractants of the McGrath method, despite the fact that they extract significantly less amount of elements. In contrast, as described in the method, the water-soluble and exchangeable element content can be inferred from the 0.1 M calcium chloride extract, thus it certainly indicates soil toxicity.

Keywords: Extractants; Sequential extraction; Heavy metals; Soil; Extraction rate

Tables and figures

Table 1: The most important soil parameters of the TIM samples used in the studies (source: TIM data base, 1995). (1) ID of sample. (2) Soil type: sandy; sandy loam; loam; clay. (3) Plasticity index according to Arany. (4) Clay content. (5) Salt content. (6) Humus content

Table 2: The most important extraction conditions of the applied solvents and sample preparation. (1) Extracting agent. (2) Composition of extraction solution. (3) Soil-to-solution ratio. (4) Extraction time. (5) Reference (6) Lakanen Erviö (7) Microwave.

Table 3: BCR sequential extraction steps and their description. (1) Extraction solution. (2) Chemical information.

Table 4: Sequential extraction steps developed by MCGRATH and CEGARRA and their description. See *table 3*.

Table 5: Extraction rates for sandy soil compared to microwave digestion. (1) ID of sample. (2) Element. (3) Result of microwave digestion. (4) Extraction rates compared to microwave digestion.

Table 6: Extraction rates for sandy loam soil compared to microwave digestion. See *table 5*.

Table 7: Extraction rates for loam soil compared to microwave digestion. See *table 5*.

Table 8: Extraction rates for clay soil compared to microwave digestion. See *table 5*.

Table 9: Extraction rates for elements extracted by sequential extraction methods compared to microwave digestion on different soil types. (1) ID of sample. (2) Element. (3) Solution rates. (4) BCR method. (5) McGrath&Cegarra method

Figure 1: Comparison of the results of one-step solution in case of Zn.(1) Concentration. (2) Soil type, sandy; sandy loam; loam; clay. Different letters above the columns for each soil type indicate statistically different averages ($p < 0.05$)

Figure 2: Comparison of the results of one-step solution in case of Cu. See *figure 1*.

Figure 3: Comparison of the results of one-step solution in case of Fe. See *figure 1*.

Figure 4: Comparison of the results of one-step solution in case of Ni. See *figure 1*.

Open Access nyilatkozat: A cikk a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>) feltételei szerint publikált Open Access közlemény, melynek szellemében a cikk bármilyen médiumban szabadon felhasználható, megosztható és újraközölhető, feltéve, hogy az eredeti szerző és a közlés helye, illetve a CC License linkje és az esetlegesen végrehajtott módosítások feltüntetésre kerülnek. (SID_1)
