



XI. KÁRPÁT-MEDENCEI KÖRNYEZETTUDOMÁNYI KONFERENCIA

Tanulmánykötet

2015. május 6-9. Pécs



Szerkesztette:

Csicsek Gábor

Kiss Ibolya

ISBN 978-963-642-873-0

Kiadó: Szentágothai János Szakkollégium
dr. Hatvani Zsolt

Nyomda: B-Group Kft.
Felelős vezető: Borbély Zsolt

Városi talajminták toxikus fémtartalmának vizsgálata környezetfizikai módszerekkel a talajhasználat tükrében Budapest XI. kerületében

KARLIK MÁTÉ, ANGYAL ZSUZSANNA

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar,
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C
karlikmate@gmail.com, dranzsu@gmail.com

Analysis of Urban Soil-Samples with Methods of Environmental Physics by Territory Use from the Territory of the 11th District in Budapest

Abstract

The reason for the analysis of urban soil samples is that the population lives in cities and towns both in Hungary and in the developed countries. Due to the high density of population an accidental contamination or harmful effect endanger more individuals than the same contamination on another territory with a lower density of population. Cultivated plants grown in the city – via expansion of city gardening – can mean new types of dangerous for the population. I carried out my analysis on soil samples originating from the 11th district in Budapest which had been taken for pedological analysis by a former dissertant. My aim is define the toxic metal content of the samples and identify those spots where the toxic metal content exceeds the limits of the given law valid for the moment being, thus drawing the attention of decision-makers for the possible danger-sources deriving from it. To demonstrate the presence of toxic metals I used Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer analysis. I map those spots where the samples contaminated with toxic metals can be found. I give a try to discover the form of contamination and mineralogical environment on same samples on the basis of my results by the help of X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscope.

Bevezető

Az emberiség az idők kezdete óta csoportokban él az idő előrehaladtával egyre nagyobb és népesebb csoportok alakultak ki egy adott földrajzi térrészen. A tömörülések falvakká később városokká fejlődtek. Jelen korunkban az emberiség nagy része városokban él. Magyarország társadalmi eloszlása ilyen szempontból hasonló képet mutat a világban uralkodó tendenciákkal. Magyarországon jelenleg a népesség közel 20%-a él Budapesten, a fővárosban. Budapest területileg rendkívül sokszínű számos természeti és épített értékkel, erőforrással rendelkezik. Budapest déli részénél található a 11. kerület, a vizsgált terület. (1. ábra)

A mintavételi terület rendkívül sokszínű területhasználat, természeti érték, geológiai és talajtani képződmények terén is. Maga a terület egy jelentős talajtani sokszínűségét az adja, hogy eredetileg, mint ahogy a gyakorta használt elnevezés is mutatja „Lágymányos” mocsaras terület volt mely feltöltésre került különböző forrásokból származó földel, építési törmelékkel. Eme sokszínűségnek és az intenzív talajok át-

alakulását eredményező antropogén hatások miatt ideális minta vételi terület városi talajok vizsgálatához. A talajok átalakulásához és szennyeződéséhez hozzájárulnak az



1. ábra. Budapest XI. kerülete
(Forrás: www.budapestinfo.eu)

ipari tevékenységek és közlekedésből származó szennyezők, a száraz és nedves ülepedés illetve a téli időszakban az utak sózása. A városi szennyezések említése esetén a köztudatban elsősorban a légszennyezés vagy a vizek szennyezése jelenik meg. Jelen tanulmány során egy bár rendkívül fontos mégis a hazai köztudatban méltatlanul hanyagolt szennyezést, a talajszennyezés vizsgálata történik. A talajok szennyezésénél is számos fajta szennyező anyagról, anyagcsoportokról beszélhetünk (pl.: kémiai anyagok; ipari szennyeződések). Jelen esetben a vizsgálatokkal toxikus fémtartalom kimutatása történt.

A városi talajok

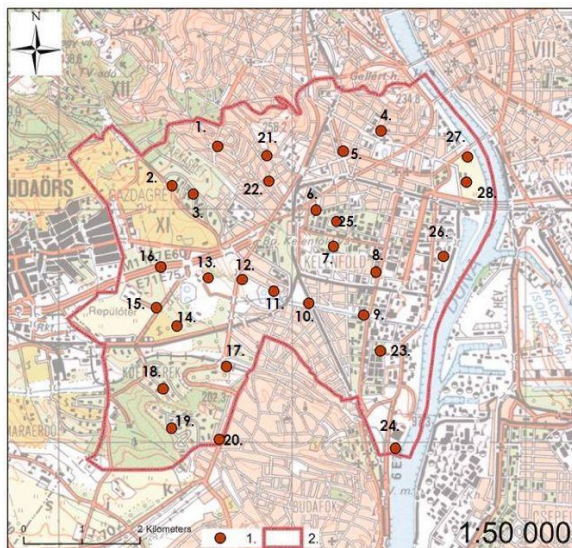
A talaj fogalmát Magyarországon Stefanovits Pál fektette le, definíciója szerint a talaj nem más, mint a Föld legkülső szilárd burka mely a növények termőhelyéül szolgál. (Stefanovits P. et al., 1999). A talajokat számos tulajdonságuk alapján jellemezhetjük, ezek közül a legelterjedtebb jellemzés mezőgazdasági eredetű, mely egy talaj minőségét a termékenysége alapján kategorizálja. A modern talajtanban azonban a különböző paraméterek alapján (pl.: karbonát tartalom, pH) talajtani kategóriákba soroljuk. A városi talajok osztályozása és vizsgálata a talajtanon belül új aldiszciplínaként jelent meg. A városi talajok nagyban eltérnek a természetes eredetű, hatásoknak kitett talajoktól. A városi talajok definíció szerint minden olyan talaj beletartozik a városi talajok közé melyek földrajzilag a városhoz vagy a külvároshoz tartoznak és nem mezőgazdasági eredetű emberi hatásra alakult át. további kritérium, hogy legalább felső 50 cm vastagságú olyan réteggel kell rendelkeznie mely átkeveredett, feltöltődésen esett át, vagy szennyeződött. Fő oka az emberi tevékenységek, melyek hatására számos anyag, hatás éri e talajokat, amelyek erre átalakulással reagálnak. Ilyen hatások a teljesség igénye nélkül pl.: a borítottság megváltozása (aszfaltozás) melynek hatására módosul a talajháztartása, az utak sózása mely során a talaj pH nagymértékben módosulhat, megváltozik a kation-anion összetétel. A talajok átalakulása magával vonza a flóra és a fauna megváltozását is. Az átalakulások láncolataként alakul ki az épített környezet mellett megjelenő városi táj. (Bockheim, 1974; Patterson et al, 1980)

Anyag és módszer

Mintavétel

A mintavétel eredeti célja talajminták gyűjtése a mintavételi területről, talajosztályozás céljából. A mintavétel kivitelezését, oly módon végezték, hogy a bevezetőben bemutatott mintavételi területet (Budapest XI. kerület) 1x1 km²-es cellákra bontották, majd ezen belül került véletlenszerűen kijelölésre a mintavételi pont. A mintavétel a helyi önkormányzattal szoros együttműködésben valósult meg, ebből, kifolyólag ha a véletlen kijelöléssel kijelölt mintavételi pont olyan ingatlan területére esett mely tulajdonosa nem járult hozzá a mintavételhez, akkor a legközelebbi eső Önkormányzati, vagy közterületen történt a mintavételezés.

A mintavételezés minden lépése alapos dokumentációval készült, a minták megvétele spirálfúró segítségével történt majd a kiemelt furatból szín alapján történt az egyes talajrétegek, réteghatárok beazonosítása, mintaképzése. A mintavételezés során 28 mintavételi pont került kijelölésre (2. ábra). Ezen mintavételi pontokból 75 darab talajminta született. Minden talajminta egy adott mintavételi pont egy adott talajszintjének átlagmintája. A helyszínen történt a minták képzése majd a talajtani gyakorlatnak megfelelően nátronpapírban történt a szárításuk, tárolásuk a felhasználás időpontjáig. (Tóth, 2013)



2. ábra. Mintavételi pontok
(Forrás: Tóth, 2013)

Alkalmazott módszerek és mintaelőkészítések

Hullámhossz diszperzív röntgen fluoreszcens spektrométer

A toxikus fémtartalom meghatározásához hullámhossz diszperzív röntgen fluoreszcens spektroszkópia került alkalmazásra. A spektroszkópia alapja a röntgen fluoreszcencia jelensége. Az eljárás a karakterisztikus röntgensugárzás detektálásán alapszik. Egy primer sugárzást állítunk elő, radioaktív izotóppal vagy röntgengsővel. A megfelelő minta előkészítés után a mintát behelyezzük a mérőműszerbe, majd rávetítjük a primer sugárzást. Megfelelő gerjesztés hatására, szekunder úgynevezett karakterisztikus sugárzás lép ki. A karakterisztikus sugárzás magában hordozza az elektronfelhőben történt változásokból, héjak közötti elektronátmenetekből származó információkat. Ezen információk alapján beazonosítható milyen elemösszetétellel rendel-

kezik az adott minta, ugyanis egy elem gerjesztett elektronátmenetei több csúcsot indukálnak melyek összessége egy adott elemre jellemző.

(http://nukleariskepalkotas.atomki.hu/documents/Rontgen_fluoreszcencia_analisis.pdf)

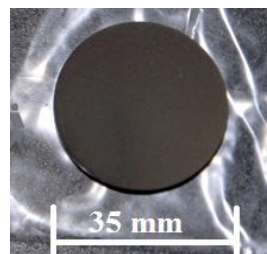
A hullámhossz diszperzív röntgen fluoreszcens spektroszkópia (WD-XRF) a jobb felbontás eléréséhez a Bragg egyenletet használja fel oly módon, hogy a kiváltott karakterisztikus röntgensugárzást analizátor kristályokra vetíti, majd onnan a detektorra vetül. Ezen technológia beépítésével alacsonyabb kimutatási határokat és a csúcsok jobb elkülöníthetősége érhető el.

A vizsgálatok során Siemens SRS-3300-as WD-XRF került alkalmazásra SpectraPlus vezérlőprogrammal. A mérések vákuum alatt történtek, sugárforrásként Rh katóddal, 60 keV-os gyorsító feszültséggel 4 mA-s áramerősség mellett.

Mintaelőkészítés hullámhossz diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometriához

A 75 darab talajminta légszárakra történő szárítása a tárolás során alkalmazott nátronpapírban történt. A minta előkészítés első lépéseként a műtartalom eltávolítása került, ezt követően a talaj morzsolása történt. A részmintavétel képzések előtt minden esetben átkeveréssel a minták homogenizálása történt ezzel biztosítva a reprezentatív részmintavézés lehetőségét. A részmintaképzés több lépcsőben zajlott. A minta előkészítés következő lépéseként 10-15 gramm talajminta került. A továbbiakban úgynevezett borsavas minta előkészítés került alkalmazásra, ahol a borsav, mint kötőanyagként játszik szerepet. A rész minta porítása achát mozsárban történt ezzel biztosítva, hogy a minta előkészítés során a szennyeződés veszélye kiküszöbölhető legyen, tekintettel arra, hogy az achát mozsár keménysége (Mohs skálán 7-es keménységű) és összetétele folytán csak kis mennyiségű többlet SiO_2 -t ad a mintához. A porítás során a 63 mikrométeres frakció leválasztásra került 63 mikrométeres lyukátmérőjű talajtanban alkalmazott analitikai szita segítségével. A porítás minden esetben addig tartott még a teljes mintatérfogat át nem fért a szitán, tekintettel arra, hogy a talajok ásványos összetevői eltérő keménységgel rendelkeznek így a porítás során az alacsonyabb keménységű ásványok porítása előbb. A kapott már megfelelő méretű pormintát az analitikai gyakorlatnak megfelelően lágy polietilén légmentesen zárható zacskókba került, mely anyagából kifolyólag nem lép kölcsönhatásba a mintával.

Következő lépésként analitikai mérleg segítségével 4 gramm minta és 1 gramm analitikai tisztaságú borsav került bemérésre egy nagyobb achát mozsárba. A keverékhez analitikai tisztaságú acetont került mely elősegíti a keverék homogenizálását, az aceton analitikai tisztaságából kifolyólag nem változtatja meg a minta összetételét. A homogenizálást az aceton elpárolgása után megismétlésre került. Az 5 gramm keveréket egy présszerzámba került ahol nyomás hatására elkészült a pasztilla. A pasztilla 35 milliméter átmérőjű és ~3,5 milliméter vastagságú. (3. ábra)



3. ábra. Az elkészült pasztilla

Röntgen por diffraktométer (XRD)

A mérés elvét és matematikai alapját William Henry Bragg és William Lawrence Bragg alkotta meg. Az általuk felírt úgynevezett Bragg egyenlet a következő:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

ahol d a rácssíkok távolsága θ pedig a beesési szög értéke.

Maga a mérés során, egy megfelelően előkészített mintára párhuzamos röntgensugarakat bocsájtok majd különböző beesési, visszaverődési szögek esetén detektáljuk a visszavert sugárzás intenzitását.

A vizsgálatok során Siemens D5000-es diffraktométer került alkalmazásra. A mérések 20 kV gyorsító feszültség, 5 mA csőáram, 2-65° 2 θ szögtartomány, 0,05° lépésköz, lépésközlépcső 2 s-os detektálási idő mellett készültek el. Ezen beállításokkal a kimutatási határ 5 V/V%-ra tehető.

Mintaelőkészítés röntgen por diffraktometriához

A minta előkészítés ebben az esetben egyszerűbbnek mondható. 1 gramm reprezentatív rész minta bemérése történt achát mozsárba ahol 10 mikrométer alatti szemcseátmérőig történt a porítás. Az így leporított rész minta tárolása papírtasakban történt felhasználásig.

Energia diszperzív analitikai pásztázó elektronmikroszkóp (SEM-EDX)

A modern kutatásokban az elektronmikroszkópok komoly szerepet kapnak tekintettel arra, hogy a tér egy kis térrészét is képesek vagyunk szelektíven vizsgálni. Az első elektronmikroszkóp megalkotása Max Knollhoz kötődik. A pásztázó elektronmikroszkóp működési elve alapján egy forrásból származó elektronokat elektromágneses lencsék segítségével fókuszál a minta egy adott pontjára majd pontról pontra pásztázza. Az elektronnyaláb kölcsönhatásba lép a minta anyagával, majd egy a feladatnak megfelelő detektorral detektáljuk a kiváltott, szóródó részecskéket. A legtöbb esetben képalkotásra a minta felületéről kilépő szekunder elektronokat alkalmazzuk. A technológiából adódóan információt csupán a minta felületéről kapunk. Abban az esetben, ha a kijelölt térrész elemi összetételét kívánjuk detektálni, akkor az elektronnyaláb anyag kölcsönhatás során keletkező röntgen fotonok mérését végezzük, a karakterisztikus röntgen fotonok detektálásán alapul a jelen vizsgálatok során is alkalmazott elektronsugaras mikro analízis (EDX). (Pozsgai, 1995)

A vizsgálatokat Amray-1030i energia diszperzív analitikai pásztázó elektronmikroszkóppal, 20 kV gyorsító feszültség és 1 nA-es mintaáram mellett történtek.

Mintaelőkészítés SEM-EDX vizsgálathoz

Ezen vizsgálat minta előkészítése nagyban eltért a fentebb ismertetett két minta előkészítési módhoz képest. Tekintettel arra, hogy itt nem a teljes mintáról kapható információ, hanem egy kijelölt térrészről, szemcséről. Jelen esetben vékonycsiszolat

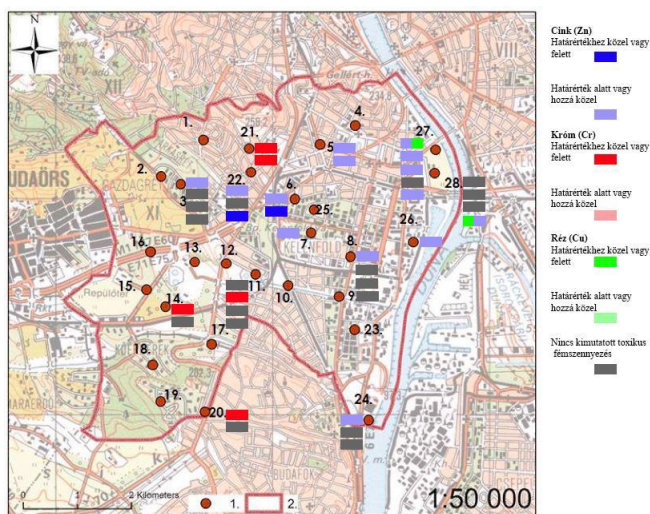
készítés történt. Az előzetesen zsírtalanított üveglapra kétkomponensű műgyanta került felkenésre, majd a nem porított talajmintából ügyelve arra, hogy a szem alapján elkülöníthető frakciók minden részéből kerüljön az üveglapra rászórással került a minta. Száradás után a rész minta tükörsímaságú felszínre csiszolása történt különböző finomságú csiszolópor segítségével.

Eredmények

A WD-XRF mérések kiértékelése után 14 mintavételi pontban 21 darab talajmintában került kimutatásra toxikus fémtartalom. Tekintettel arra, hogy bár a műszer kalibrált, maga a laboratórium nem esett át akkreditáción a kapott eredményeket félkvantitatívnak tekintjük. Jelenleg a „6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelethez. Anyagcsoportonként (B) szennyezettségi határértékek földtani közegre 1. számú melléklete” tartalmazza a toxikus fémtartalomra érvényes határértékeket (www.complex.hu). A kiértékelés során e határértékekkel kerültek összevetésre az eredmények. Az eredményeket szemléletessé téve elkészült az alábbi (4. ábra) térkép mely elősegíti a térben való könnyű eligazodást illetve a könnyű megértést. Mint látható kimutatási határ felett króm, cink, és réztartalom került kimutatásra. Ezen elemekre a következő jogszabályi határértékek érvényesek (1. táblázat).

1. táblázat. Határértékek
(Forrás: www.complex.hu)

CAS szám	B	Ki
7440-47-3	Króm összes	K2
	Króm VI.	K1
7440-50-8	Réz	K2
7440-66-6	Cink	K2

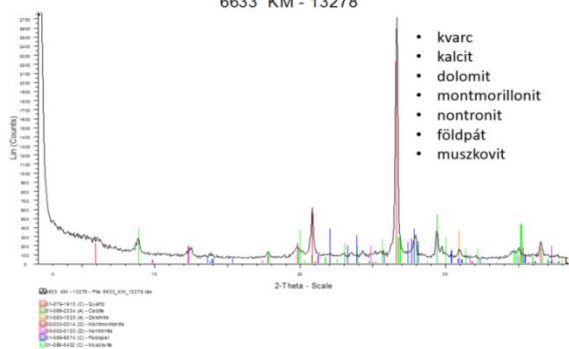


4. ábra. Toxikus fémeket tartalmazó mintavételi pontok
(Forrás: Tóth, 2013 módosította: Karlik, 2015)

A térképi vetületen azon talajszelvények kerültek megjelenítésre melyben toxikus fémtartalom kimutatása történt. Minden szín-nel egy adott toxikus fém a színárnyalat pedig azt jelöli, hogy a kimutatott koncentráció a jogszabályi határérték felett vagy az alatt található. Ez alapján elmondható, hogy króm- réztartalom minden esetben meghaladta a K2-es határértéket.

A cink esetén a koncentráció csak 2 talajminta esetében haladja meg a határértéket.

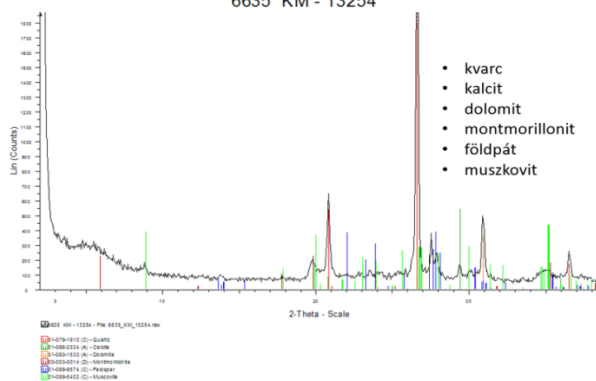
Pöfeteg utca, 1. talajszint (14. mintavételi pont)
6633 KM - 13278



1. ábra. 14. mintavételi pont diffraktogramja

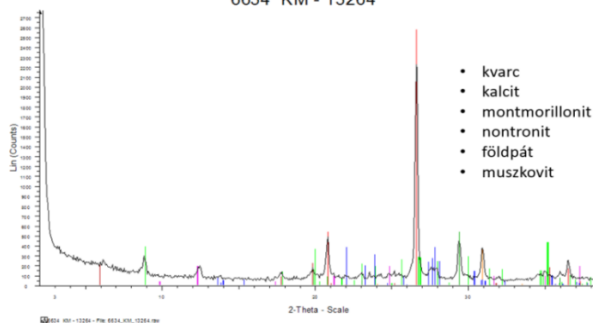
A krómtartalomra, mint láttuk két határérték is érvényben van vegyértékállapottól függően. Ebből kifolyólag további vizsgálatok történtek a legfelső talajszintekből származó mintákon röntgen por diffrakció segítségével, annak érdekében, hogy megismerjük az ásványtani hátterét. Ezen vizsgálatok eredményeit és diffraktogramjait láthatjuk az 5. - 7. ábrákon.

Kőérberki utca, 1. talajszint (20. mintavételi pont)
6635 KM - 13254



6. ábra. 20. mintavételi pont diffraktogramja

Dalyka Gábor utca, 1. talajszint (21. mintavételi pont)
6634 KM - 13264

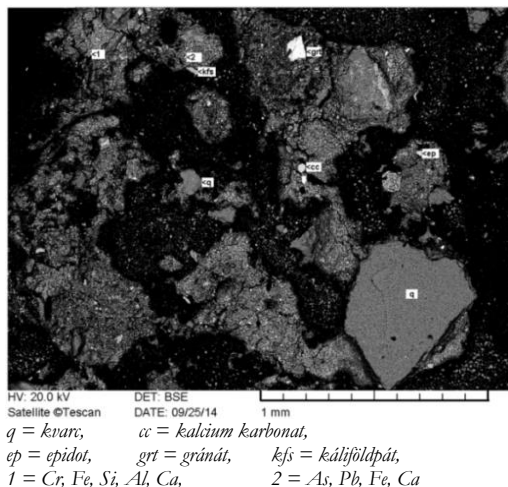


7. ábra. 21. mintavételi pont diffraktogramja

Talajhasználat és a terület története alapján elmondható, hogy a 28-as mintavételi pont réz tartalma építési hulladékból eredeztethető. A 27-es mintavételi pont cink tartalma pedig a szakirodalom alapján nagy valószínűséggel az ott haladó villamos vonal felsővezetékének kopásából származó por.

A várakozásnak megfelelően krómtartalmú ásvány nem került kimutatásra, azonban sikeresen lehatárolásra került az ásványtani környezet. Tekintettel arra, hogy a 21. mintavételi pont mintájában volt a legmagasabb krómtartalom és terület használat szerint forgalmas út melletti zöld területről történt a mintavétel

SEM-EDX segítségével, megerősítést kerestünk arra a feltételezésre, hogy a szakirodalommal egy-bevágóan közlekedés-ből származó portól ered a kromtartalom.



Az elkészült felvételek egyike az alábbiakban látható:

Mint látható sikeresen kimutattuk a feltételezett szemcséket melyek összetételük alapján közlekedési eredetű. (1. pont az ábrán). A mérés során a szemcse elhelyezkedése miatt a környező térrészből is származnak adatok. A 2. pontban látható arzén és ólom tartalmú szemcse jó példa arra, hogy bár WD-XRF-el nem sikerült kimutatnunk egyik elem jelenlétét sem kimutatási határ alatti koncentrációban azonban jelen vannak.

8. ábra. SEM-EDX felvétel a 21. mintavételi pont 1. talajszintjéből származó mintáról

Következtetések

A terület számos ponton tartalmaz toxikus fémtartalmat, ezek közül a krómtartalom bizonyítottan közlekedési eredetű. További eredmény, hogy a munka eredményeként elkészült térkép nagyban hozzájárulhat az önkormányzat környezetegészségügyi terveinek megvalósításához. Minden esetben továbbá javasolt a terület akkreditált rendszerű újramérése különös tekintettel azon pontok környezetére, ahol toxikus fémtartalom kimutatása történt.

Irodalomjegyzék

- BOCKHEIM, J. G. (1974): Nature and properties of highly disturbed urban soils, Philadelphia, Pennsylvania. Paper presented before Division S-5, Soil genesis, morphology and classification. Annual meeting of the Soil Science Society of America, Chicago.
- Jogszabályi határérték: http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0900006.KVV (Letöltés: 2015.05.29)
- PATTERSON, J. C. – MURRAY, J. J. – SHORT, J. R. (1980): The impact of urban soils on vegetation. – Metria, 3. pp. 33-56.
- POZSGAI IMRE (1995): Elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikro analízis alapjai. ELTE Eötvös kiadó, Budapest
- Röntgen fluoreszcencia: http://nukleariskepalkotas.atomki.hu/documents/Rontgen_fluoreszcencia_analizis.pdf (letöltés: 2015.05.21)
- STEFANOVITS P. – FILEP GY. – FÜLEKY GY. (1990): talajtan. – Mezőgazda Kiadó, Budapest. 470 p.
- TÓTH TAMARA (2013): Antropogén talajok vizsgálata Budapest XI. kerületében – A természetes talajoktól eltérő diagnosztikai tulajdonságok felmérése és a vizsgált talajok besorolása a WRB(2006) talajosztályozási rendszerbe diplomamunka- Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
- www.budapestinfo.eu (Letöltés: 2015. május 30.)