

Az OTKA pályázatunkban vállalt feladataink végső céljának elérését, főként a Nagyhorcsöki Nehézfém Terheléses Kísérlet (Prof. Kádár Imre, MTA TAKI) növény- és talajmintái vizsgálatára alapoztuk. Az As, Cd, Mo, Pb és Se elemekkel kezelt parcellák talajmintái, valamint az azokon termesztett növényminták növényi részei elemtartalmának elemzésével terveztünk számos tudományos problémára választ keresni. A vizsgálataink és következtetéseink alapján ezek többségére sikerült is választ adnunk. A pályázat kidolgozása során azonban újabb kérdések is felmerültek, vagy az OTKA pályázat kidolgozása közben derült ki, hogy az adott kérdéskör alaposabb, behatóbb vizsgálatot igényel. A terveink szerint egy újabb OTKA pályázat keretében szeretnénk folytatni az ezirányú, már megkezdett kutatómunkánkat. A következőkben megpróbálunk betekintést adni az elmúlt négy év során az OTKA pályázatunk keretében végzett kutatómunkánkról.

I-III. években végzett mérési módszerek kidolgozásával, optimalizálásával kapcsolatos eredmények

Az OTKA kutatómunka megpályázása során a laboratóriumunkban rendelkezésre álló nagyműszeres analitikai berendezések közül a Perkin-Elmer gyártmányú lángatomabszorpciós spektrométert (FAAS), a Unicam gyártmányú grafitkemencés atomabszorpciós spektrométert (GF-AAS) és a Perkin-Elmer gyártmányú induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométert (ICP-OES) vettük alapul. Bízunk abban, hogy az általunk ismert nemzetközi szakirodalomban található számos módszer közül tudunk majd olyan alkalmas módszert találni, amely vagy amelyek adaptálásával sikerül megfelelő mintaelőkészítő és analitikai rendszert alkotnunk, s a vállalt kutatómunkánk megfelelő eredményességgel kivitelezhető az As, Cd, Mo, Pb és Se koncentrációjának a meghatározására a különböző növény- és talajmintákban. A fenti módszerek azonban több-kevesebb sikert eredményeztek, a legtöbb növény- és talajminták As, Cd, Mo, Pb és Se koncentrációja meghatározása során.

A négyéves periódus első időszakában az Optima 3300 DV típusú ICP-OES készülék alkalmazásával multielemes analitikai módszert dolgoztunk ki, mellyel egyszerre a koncentrációktól függően maximum 45 elem egyidejű meghatározása végezhető el. Meghatároztuk az egyes elemek optimális körülményeit és megállapítottuk a multielemes mérési módszer paramétereit kompromisszumos optimális értékeit. A mérési módszer vizsgálata során megállapítottuk a lehetséges zavaró tényezőket és azok nagyságát. A zavaró elem kalibráció alkalmazását megpróbáltuk mellőzni azáltal, hogy a háttérmérés helyét számos elemnél módosítottuk. Amennyiben ez nem volt elégséges, az ismereteink birtokában számos elemnél megváltoztattuk a vizsgált elemek alkalmazott hullámhosszát. Az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer (ICP-OES) beállítása olyan jól sikerült mind a talajminták, mind a növényminták elemtartalmának vizsgálatára alkalmas mérőmódszer esetén, hogy nemcsak a pályázatban vállalt Nagyhorcsöki Nehézfém Terheléses Kísérlet növény- és talajmintái elemtartalmának elemzésére alkalmazzuk(tuk), hanem mint a Nemzeti Akkreditáló Testület által akkreditált laboratórium, azóta évi 10000-40000 minta elemzését végezzük ezen akkreditált analitikai mérőmódszerek segítségével.

Az analitikai meghatározás szempontjából sajnálatos módon, számos növény- és talajmintában, főként növényi mintákban a pályázatban megfogalmazott fenti öt elem (As, Cd, Mo, Pb és Se) kis koncentrációban fordul elő, amelyek vizsgálata számos esetben az arzén és szelén esetén szinte 100 %-ban) nem lehetséges. Ezért az ICP-OES berendezés méréshatárát próbáltuk megjavítani. Az arzén és szelén érzékeny vizsgálatához meghatároztuk az előbbi két elem optimális mérési körülményeit és megállapítottuk, hogy az arzén és szelén vizsgálata multielemes mérési módszerben nem elemezhető. Az ICP-OES-ben alkalmazott pneumatikus porlasztásos mintabevitel felváltottuk hidridgenerálásos mintabevitelre, mellyel lehetőségünk van az arzént és szelént csaknem 100 %-ban a plazmába juttatni, a pneumatikus porlasztásos mintabevitelnél megszokott 1-2 %-os mintabeviteli határfok helyett. Az arzén vizsgálatához a rendszer savanyítását salétromsavval, a szelénél sósavval lehet megfelelően elvégezni, így külön-külön végezhetjük a

vizsgálatukat. Az optimált mérési körülmények között működő hidridgenerálásos induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer (HG-ICP-OES) arzén vizsgálatának kimutatási határára 0,11 µg/l értéket értünk el, amely az eredeti értékhez képest két nagyságrenddel kisebb arzénkoncentrációk vizsgálatára alkalmas. A szelén esetén pedig 0,13 µg/l kimutatási határ értéket értünk el. Ezáltal a hidridgenerálásos mintabevitelrel sikerült az arzén és szelén kimutatási határát nagymértékben javítani. Az elemek kimutatási határának csökkentésére volt egy másik tervünk is, mégpedig hogy nagynyomású porlasztásos (deszolvató rendszerrel összeépítve), mint hatékonyabb mintabetápláló rendszer alkalmazását végezzük, azonban olyan számos problémával kellett szembenéznünk (eldugult a gyémántlyuk, új mintainjektáló rendszer beszerzése szükséges, lassú, nehézkes, valamint nem lehet automatizálni), amely a módszer rutin alkalmazását nagymértékben gátolta. Így az ilyen irányú kutatásainkat nem folytattuk tovább. Ezzel előzetes reményeink szerint maximum fél-egy nagyságrendet tudtunk volna a kimutatási határokon javítani.

Így a kutatómunka végzése során gyakorlatilag szinte megoldhatatlan akadályba ütköztünk: az arzén és szelén elemek speciációs analitikai vizsgálata során megfelelően kis kimutatási határ elérése mellett, szükség lenne arra, hogy ne csak a szervesetlen specieszek (ionformák=As(III), As(V) és Se(IV), Se(VI)) vizsgálatát tudjuk elvégezni (a hidridgenerálással ugyanis csupán a szervesetlen formák analízise lehetséges), hanem a szerves As és Se-specieszek nyomelem tartományban való elemzése is megoldható legyen. Ehhez tartozik még, hogy a molibdén, a kadmium és ólom, valamint a hidridgenerálás alkalmazásával, továbbra is fennálló gond nagyon sokszor, hogy az arzén és szelén elemzéséhez megfelelően kis kimutatási határ elérése szükséges, mivel főként a növényminták sok esetben kis elemtartalommal rendelkeznek.

A fenti problémáink szerencsére megoldódtak az Oktatási Minisztérium nagyműszer pályázatának köszönhetően, ezáltal a megoldandó feladataink kissé "átalakultak" és más irányú "problémák", viszont megoldható problémák merültek fel. 2003. év nyarán sikerült beszereznünk egy induktív csatolású plazma tömegspektrométert (ICP-MS) (Thermo Elemental gyártmányú X7 típusú ICP-MS berendezés), amely specifikációja kialakításakor nagymértékben figyelembe vettük a fenti gondok, gyakorlati megoldásának lehetőségét. Véleményünk szerint az OTKA pályázatunk minél sikeresebb teljesítéséhez, kivitelezéséhez a fenti ICP-MS a legmegfelelőbb analitikai berendezés, amelyet a mai kor tudományos-technikai lehetőségei közül alkalmazhatunk, valamint a kereskedelmi forgalomban beszerezhető ICP-MS berendezések közül is az egyik legjobb és legjobban felszerelt berendezést sikerült megvásárolnunk.

Az előnyösen megváltozott körülményeknek megfelelően a fenti ICP-MS készülékre módszert dolgoztunk ki a fenti 5 elem multielemes mérésének kivitelezésére. Ezáltal az OTKA pályázatunkban vállalt feladatoktól kissé eltértünk, viszont a pályázat (jobb, tökéletesebb) kidolgozását és a vállalt feladatok elvégzését tartottuk továbbra is szem előtt. A növény- és talajminták elemtartalmának vizsgálatához meghatároztuk az elemek optimális mérési körülményeit és megállapítottuk, hogy multielemes mérési módszerben elemezhetők, továbbá a kutatómunkában vállalt 5 elem (As, Cd, Mo, Pb és Se) vizsgálatának elméleti kimutatási határa megközelítően 1 ng/kg (1 ppt), amely manapság a fizikailag elérhető legjobb értéknek minősíthető. A valós minták mérése során azonban kiderült, hogy valamely nem várt tényező nagymértékben befolyásolja a detektoron megjelenő intenzitás nagyságát. Az analitikai mérések alkalmával sikerült rájönnünk, hogy a minták széntartalmától jelentősen függ az ugyanahhoz a koncentrációhoz tartozó intenzitás nagysága. Ezért vizsgáltuk a különböző tömegcsúcsokon megjelenő jeleket (zavaró tényezőket), valamint a mintában található különböző széntartalom hatását az elemek intenzitására. Vizsgálataink során különböző típusú széntartalmú vegyületeket alkalmaztunk (növekvő C-tartalom mellett). Az elemzéseket ütközési gáz (7% H₂+93%He) alkalmazásával és alkalmazása nélkül is elvégeztük. Tisztáztuk a vállalt 5 elem (As, Cd, Mo, Pb és Se) vizsgálatánál jelentkező poliadduktumoktól származó zavaró tényezőket. Vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy az arzén (csupán egy természetes izotópja ismert) esetén a három legjelentősebb zavaró tényező a következő poliadduktumoktól származik: ⁴⁰Ar³⁵Cl, ¹⁶O⁵⁹Co, ¹²C⁶³Cu. A szelén analízisére, a vizsgált öt izotóp (76, 77, 78, 80, 82) közül, a legmegfelelőbbnek a 78-as tömegszámú izotópot

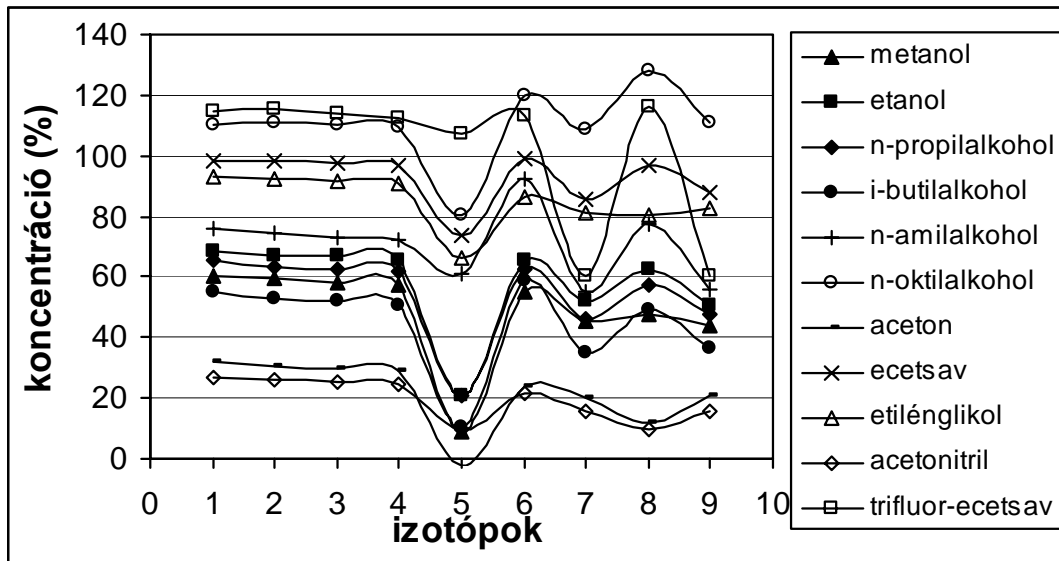
találtuk, a nyomnyi mennyiségű koncentrációk mérésére. A molibdén elemzésére a 95-ös tömegszámú, a kadmium koncentrációjának a meghatározására a 111-es tömegszámú a legmegfelelőbb, míg az ólomtartalom vizsgálatát a három leggyakoribb előfordulású ólomizotóp (206, 207 és 208) alkalmazásával, hasonlóan jó pontossággal és reprodukálhatósággal jellemezhető eredménnyel végezhetjük el. A fent említett öt elem vizsgálatát nagyban megkönnyíti az ütközési gáz (CCT) alkalmazása, mely során 7% H₂-t mint reakciógáz és 93% He-ot, mint ütközési gázkeveréket használtunk. Ezzel a gázkeverékkel a fent említett poliadduktumoktól származó zavaró tényezőket megközelítően 10000-ed részére tudtuk csökkenteni, ezáltal elemtől függően kisebb-nagyobb mértékű kimutatási határ javulást tudtunk elérni.

A fenti probléma vizsgálata mellett próbálkoztunk valós növény- és talajminták elemtartalmának a meghatározásával is, melyek vizsgálatánál új típusú zavaró tényező megjelenésével kerültünk szembe. A nemzetközi szakirodalom tanulmányozása során (a későbbiek során), megtaláltuk a fenti zavaró tényező vizsgálatát, néhány kutató munkájában is, akik az általunk vizsgáltakhoz hasonlóan különböző alkoholokat, mint C-tartalmú oldószereket alkalmaztak a vizsgálatokhoz. A feltételezésünk az volt, hogy egy három-dimenziós kalibrációs görbe (C-tartalom, As vagy Se koncentráció és intenzitás) létrehozásával lehet megoldani a pontosabb As- vagy Se-tartalom mérését, amelyet az ICP-MS technikában általában nem alkalmazott széntartalom mérésével kívántuk kivitelezni. Az ICP-MS-sel végzett analízisben ehhez beállítottuk a szén-tartalom vizsgálatát is, amelyhez át kellett írunk az ICP-MS aktuális adatbázisát, a tiltott tömegtartományok csökkentésével. Emellett 2004-ben kiterjesztettük a vizsgált C-tartalmú vegyületek körét: metanol, etanol, n-propilalkohol, i-butilalkohol, n-amilalkohol, n-oktilalkohol, acetone, ecetsav, etilén-glikol, triklór-etilén, acetonitril, trifluor-ecetsav. A fenti vízoldható oldószerek alkalmazásával viszont nem várt eredményeket tapasztaltunk: számos esetben (pl. acetone és acetonitril) nem intenzitás növekedést, hanem jelentős mértékű intenzitás csökkenést tapasztaltunk főként Mo, Cd és Pb esetén (1-2. ábra). A feltételezésünket ezáltal nem sikerült alátámasztanunk. Ehhez hasonló eredményekről való beszámolást viszont egyetlen nemzetközi irodalomban sem találtunk. A fent részletezett kutatómunka vizsgálatai eredményeként a pályázatunk sikeres kivitelezéséhez jelentős ismeretanyagra sikerült szert tennünk, melyek alapján a következő megállapításokat tettük:

- az ütközési cellát használó kvadrupól ICP-MS alkalmazása a legmegfelelőbb növény- és talajminták elemtartalmának méréséhez
- valós minták (növény- és talajminták) analízisének számos zavarótényező jelentkezik, amely tény a készülékek forgalmazói "elégé elhallgatják". Szerencsére a CCT alkalmazásával jó hatékonysággal ezek nagyrésze eliminálható
- a szén-tartalmú anyagok jelentősen befolyásolják (általában növelik) a mért intenzitás nagyságát. Ez a változás legjelentősebb az As és Se analízise esetén (100-800%) (3. ábra)
- ugyanannak az elemnek az eltérő tömegszámú izotópjai hasonló tendenciájú változást mutatnak, amely a vizsgált zavaró tényező kémiai jellegét támasztja alá
- a szén-tartalmú anyagok kimosásához a rendszerből (főként a porlasztóból és a mintavevő kónusz felületéről), a C-koncentrációjától függően, megközelítően 100-200 s időtartam szükséges (4. ábra)
- a szelén vizsgálatához a legjobb belső standard az arzén (és viszont) (vagy másodsorban a tellúr alkalmazása)

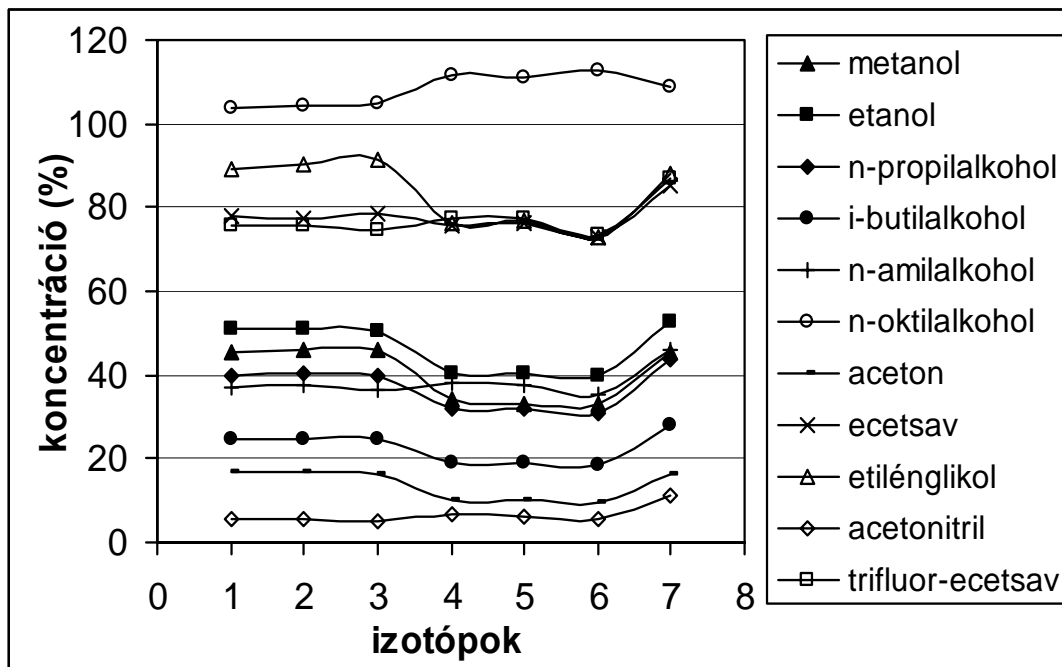
1. ábra

A különböző oldószerek hatása a különböző izotópok mért koncentrációjára (szén tartalom: 2 %) (az izotópok jelölése az X-tengelyen: 1: ^{92}Mo , 2: ^{95}Mo , 3: ^{96}Mo , 4: ^{98}Mo , 5: ^{110}Cd , 6: ^{111}Cd , 7: ^{112}Cd , 8: ^{113}Cd , 9: ^{114}Cd)



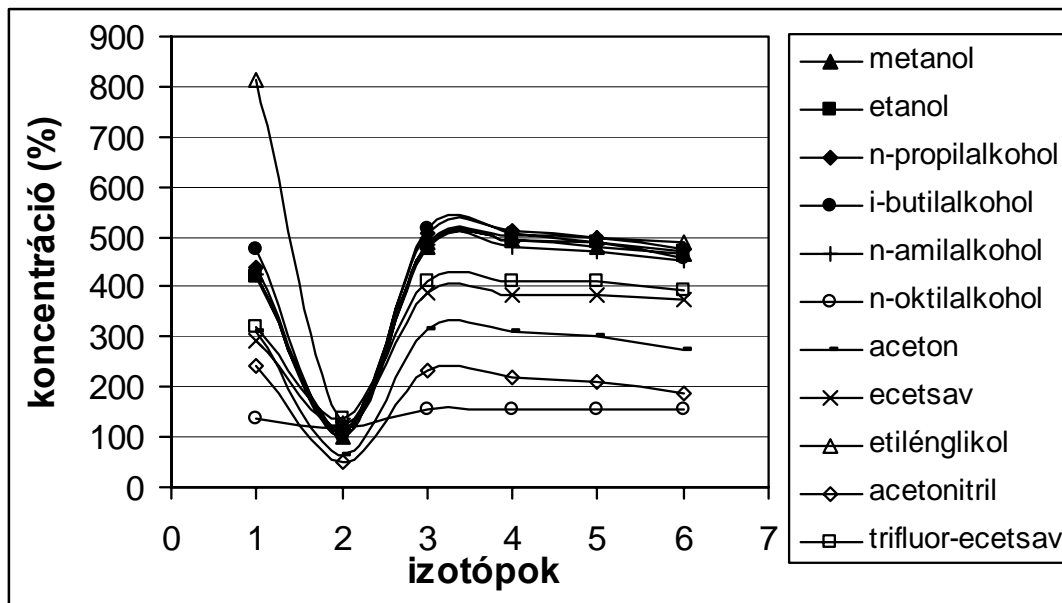
2. ábra

A különböző oldószerek hatása a különböző izotópok mért koncentrációjára (szén tartalom: 2 %) (az izotópok jelölése az X-tengelyen: 1: ^{199}Hg , 2: ^{200}Hg , 3: ^{202}Hg , 4: ^{206}Pb , 5: ^{207}Pb , 6: ^{208}Pb , 7: ^{209}Bi)



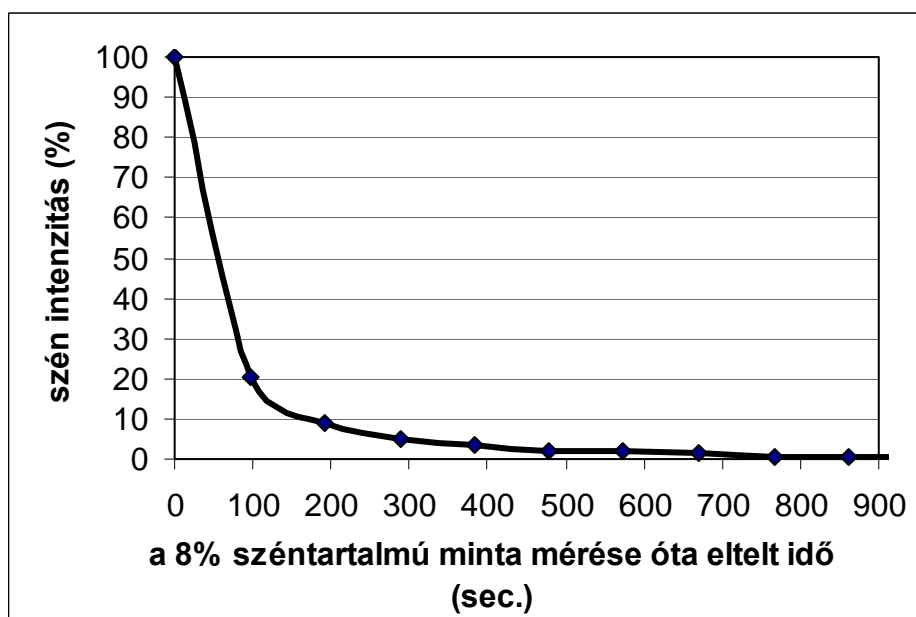
3. ábra

A különböző oldószerek hatása a különböző izotópok mért koncentrációjára (szén tartalom: 2 %) (az izotópok jelölése az X-tengelyen: 1: ^{75}As , 2: ^{76}Se , 3: ^{77}Se , 4: ^{78}Se , 5: ^{80}Se , 6: ^{82}Se)



4. ábra

A mért szén intenzitásának változása a 8 % széntartalmú minta mérése óta eltelt idő függvényében



I-IV. években a növény- és talajminták összelem-tartalmának vizsgálatával kapcsolatos eredmények

Az OTKA pályázatunk vizsgálati anyagát az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete Nagyhorcsóki Kísérleti telepéről (Fejér megye, Sárbogárdtól 20 km-re ÉNY-ra) származó növény- és talajminták jelentették. A kísérletet 1991. tavaszán Dr. Kádár Imre (MTA TAKI) állította be 21 m² területű parcellákkal, melyeket körbe 1 m utak határolnak a jó megközelíthetőség érdekében és a talajáthordás megakadályozására. Az általunk vizsgált növények a kukorica (1991) sárgarépa (1992) borsó (1994) és őszi búza (1997) volt (a kísérlet első négy éve növényi mintái). Az osztott

parcellás elrendezésben a vizsgált mikroelemek (As, Cd, Mo, Pb és Se) jelentette a főparcellát, a 4 terhelési szint az alparcellát, 2 ismétlésben. A pályázat vizsgálataiba bevont öt elem kísérleti kezeléseit és az alkalmazott sók formáit az 1. táblázat ismerteti.

1. táblázat

A kísérletben alkalmazott egyszeri terhelési kezelések 1991-ben
mészlepedékes csernozjom, Nagyhörcsök

elem jele	adagolás 1991. tavasz (kg/ha)				alkalmazott sók formája
As*	30	90	270	810	As ₂ O ₃ /NaAsO ₂ (4:4,3)
Cd*	30	90	270	810	CdSO ₄ .8/3H ₂ O
Mo	-	90	270	810	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O
Pb	-	90	270	810	Pb(NO ₃) ₂
Se*	30	90	270	810	Na ₂ SeO ₃

A Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum Műszerközpontjában a növény- és talajminták összelem-tartalmának meghatározásához HNO₃-H₂O₂ típusú nedves roncsolású mintaelőkészítési módszert, az analitikai meghatározáshoz - a nagyobb koncentrációk esetén - egy OPTIMA 3300 DV típusú induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométert (ICP-OES), a relatíve kisebb koncentrációk esetén, egy induktív csatolású plazma tömegspektrométert (ICP-MS) (Thermo Elemental gyártmányú X7 típusú) alkalmaztunk. Az elemzéseket megközelítően 45 elemre végeztük, ICP-OES technikát alkalmazva, a növények vizsgálatba vont nyomelem tartalmának (As, Cd, Mo, Pb és Se) analízisét a ppb (µg/kg) és az alatti kémiai koncentrációja miatt induktív csatolású plazma tömegspektrométert (ICP-MS) alkalmaztunk. Az elemzések során a vizsgált elemek minél kisebb kimutatási határa (megközelítően 1 ppt=1 ng/kg) elérése érdekében ütközési-reakciógázt (CCT=collisional cell technique) alkalmaztunk.

A kukorica kísérlet analitikai eredményei

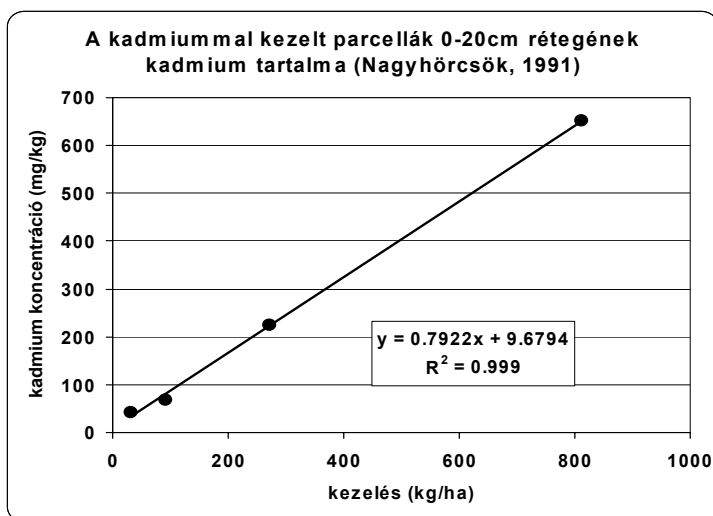
Az 1991. évben beállított Nehézfém Terheléses Kísérlet parcelláin az első évben vett talajmintáknál inhomogén elemeloszlás volt várható, hiszen az egyszeri szántás még nem tette lehetővé a bevitt sók megfelelő keveredését a talajban.

Ennek megfelelően esetenként nem a lineáris összefüggés volt a legmegfelelőbb a szennyezés leírására, hanem egy másodfokú polinommal tökéletesebb illeszkedést tapasztaltunk (5-7. ábrák). A másodfokú tagok hatványának kis értékéből azonban látható, hogy ezt a "torzulást" a mintavétel számlájára írhatjuk. Az 8-10. ábrákon látható, hogy egy bizonyos mennyiségnél (Cd=15 mg/kg, Pb=7,5 mg/kg) többet nem képes felvenni a kukorica szár, tehát telítési görbe szerű diagramokat kaptunk. A molibdén kezelést tekintve azonban (10. ábra) a kukorica szár minden bizonnyal még több molibdén felvételére is képes, azaz nagyobb molibdén szennyezés elviselésére is alkalmas. A 2. táblázat adataiból a különböző kezeléseknél a kukorica betakarításkori szemtermésére gyakorolt hatását láthatjuk.

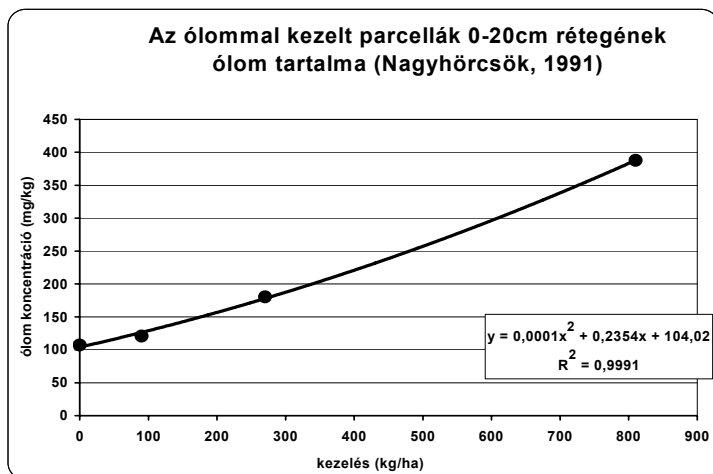
2. táblázat Kezelés hatása a kukorica szemtermésére betakarításkor
(Nagyhörcsök, 1991. 11. 25.) (légszáraz súly, t/ha)

Elem jele	Kezelés 1991. 04. 22-én (kg/ha)			
	0/30*	90	270	810
As*	7,60	8,60	7,90	6,90
Cd*	9,00	8,40	8,50	7,80
Mo	8,50	8,40	7,40	4,70
Pb	8,90	8,40	7,80	6,40
Se*	6,90	7,60	5,70	4,30

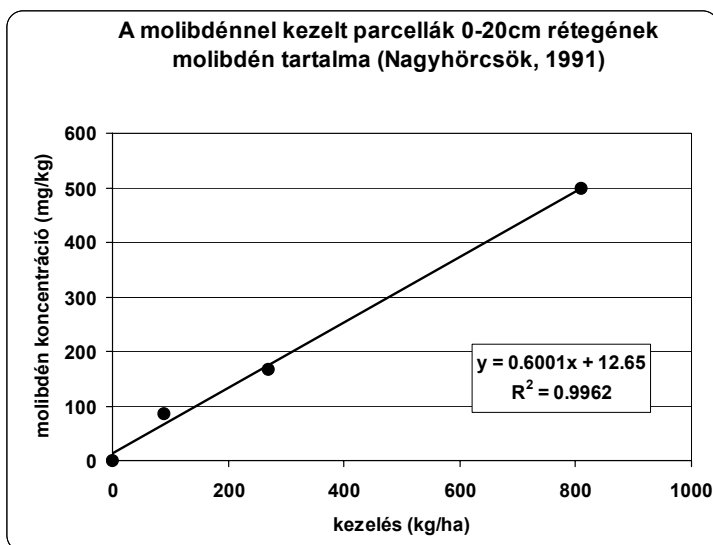
5. ábra



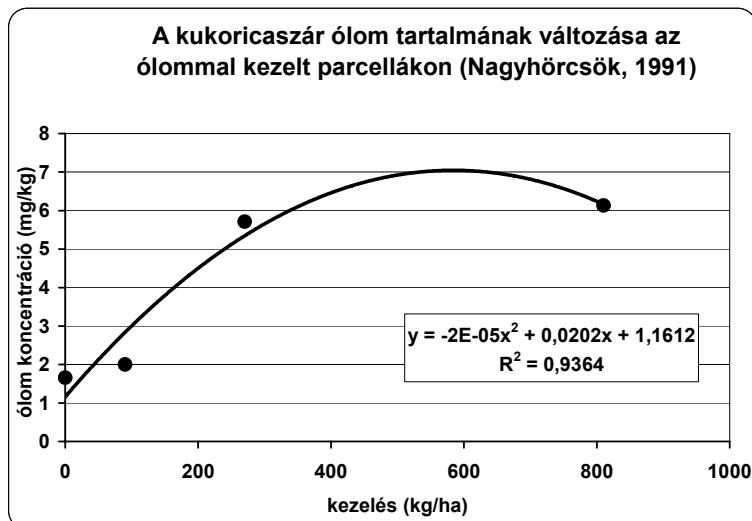
6. ábra



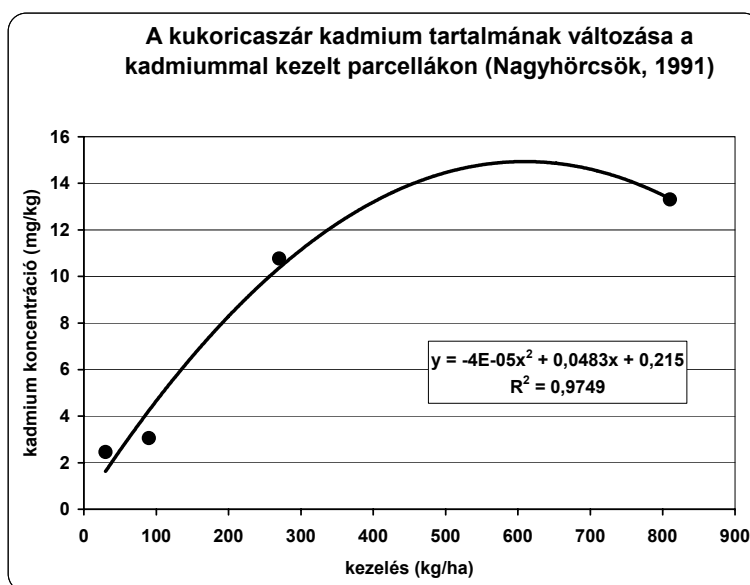
7. ábra



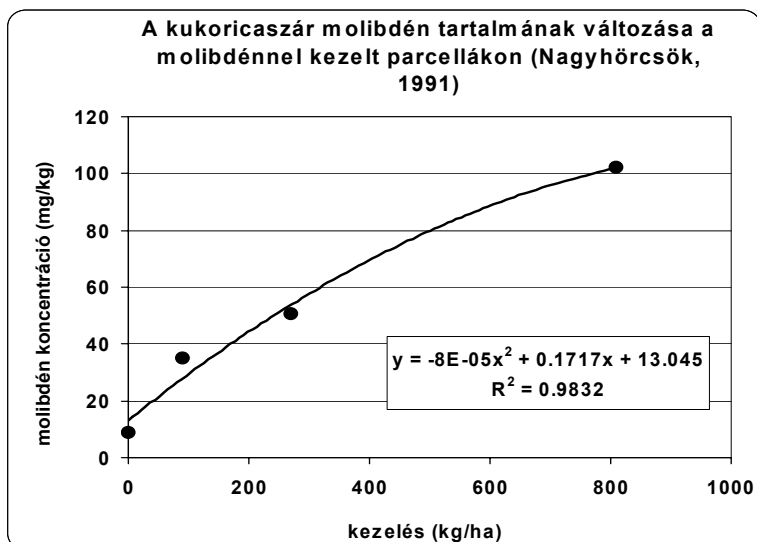
8. ábra



9. ábra



10. ábra



A sárgarépa kísérlet analitikai eredményei

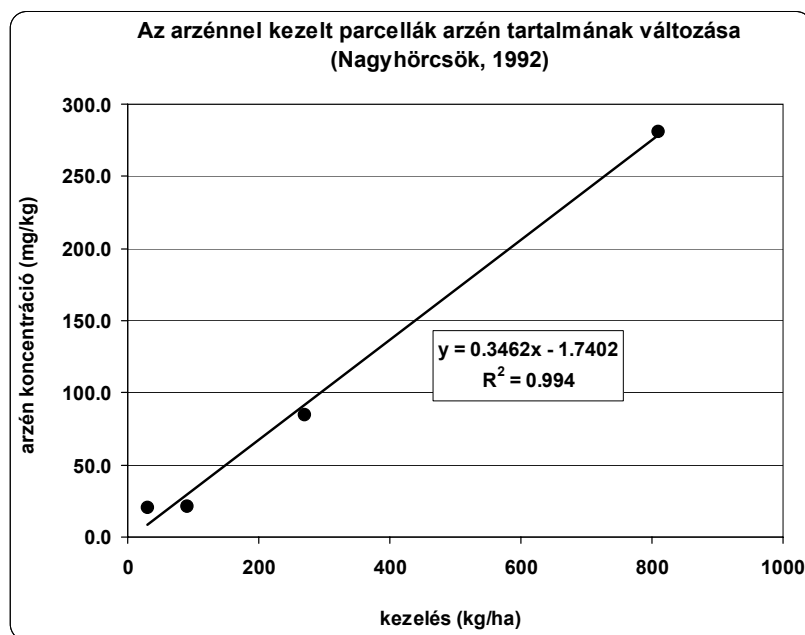
A káros elemek felhalmozódása elsősorban a gyökérben és a fiatal hajtásban kifejezett. A gyökérgumós zöldségnövények közvetlen emberi fogyasztásra kerülnek és ezért vizsgálatuk különösen indokolt. A Se kezelésekben különösen vontatott kelés, részleges kipusztulás volt megfigyelhető. Az aszályos év eredményeképpen alacsony terméseket kaptunk. Mérsékelt termésdepressziót jelzett a legnagyobb adagú As kezelés, valamint erősen mérgezőnek mutatkozott a Se. A Se szennyezés a növények teljes pusztulását eredményezte egyes parcellákon. Ugyanakkor figyelemre méltó, hogy csak az arzén és a szelén okozott bizonyíthatóan károsodást a répában. Olyan közismerten mérgezőnek tekintett szennyező nehézfémek, mint a Cd, Mo és az Pb nem vagy alig csökkentették a gyökér termését (3. táblázat). Mindenesetre megállapítható, hogy az As terhelés nem tette fogyasztásra alkalmatlanná a gyökértermést.

A sárgarépa termesztéséhez használt talajminták elemtartalmát is meghatároztuk, melyek közül a 11-13. ábrák az arzénnel, ólommal és kadmiummal kezelt parcellák elemtartalmát mutatja. majd a vizsgált elemek koncentrációját láthatjuk a sárgarépa gyökérben. A sárgarépa gyökér kadmium és ólom tartalmát mutatja először a kezelés, majd a talaj elemtartalmának (Cd és Pb) függvényében (14-15. és 16-17. ábrák). A kadmium telítési görbe szerint, míg az ólom az intenzív szakaszba eső lineáris egyenlet szerint vette föl a vizsgált elemeket.

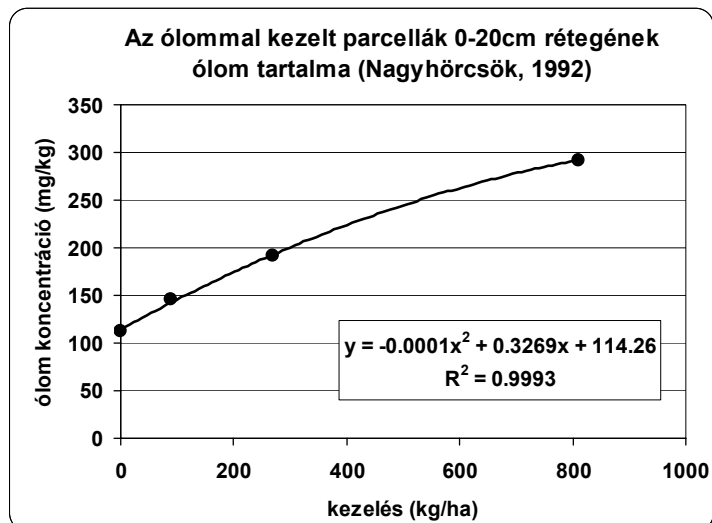
3. táblázat Kezelések hatása a sárgarépa termésére betakarításkor
(meszes csernozjom, Nagyhörcsök, 1992. 10. 07.) (nyers gyökértermés, t/ha)

Elem jele	kezelés 1991. 04. 22-én (kg/ha)			
	0/30*	90	270	810
As*	17,6	15,1	19,0	13,3
Cd*	16,7	15,6	15,1	16,7
Mo	16,0	11,4	14,2	13,1
Pb	15,8	15,7	15,9	17,1
Se*	12,8	14,4	7,2	-

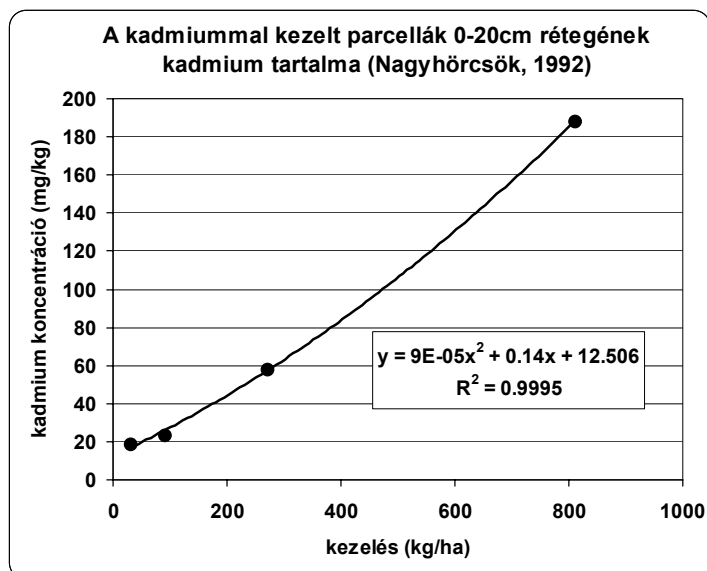
11. ábra



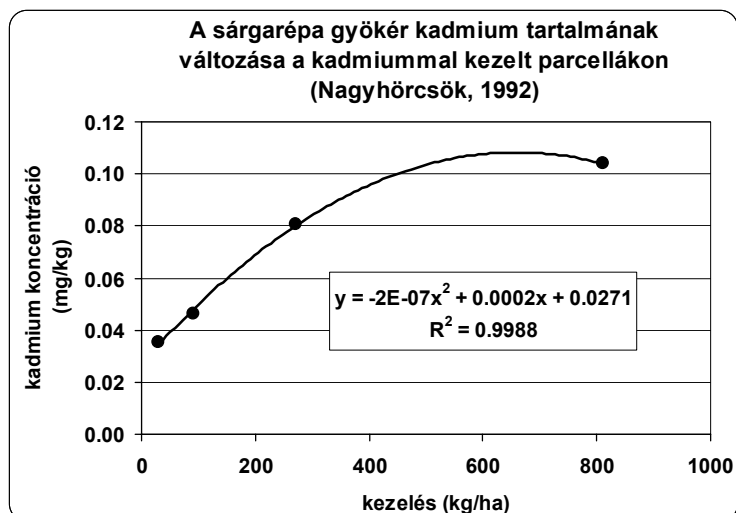
12. ábra



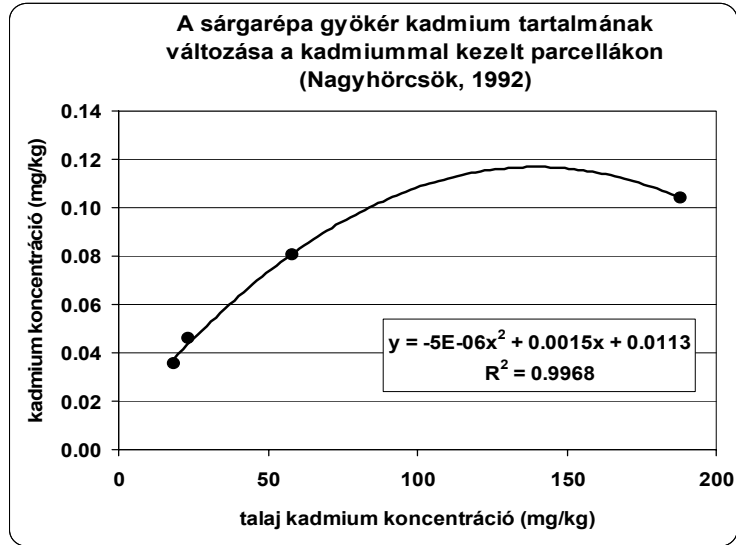
13. ábra



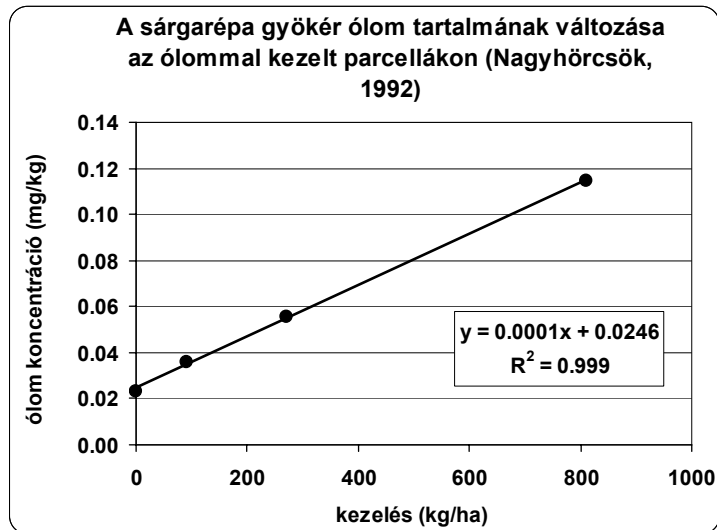
14. ábra



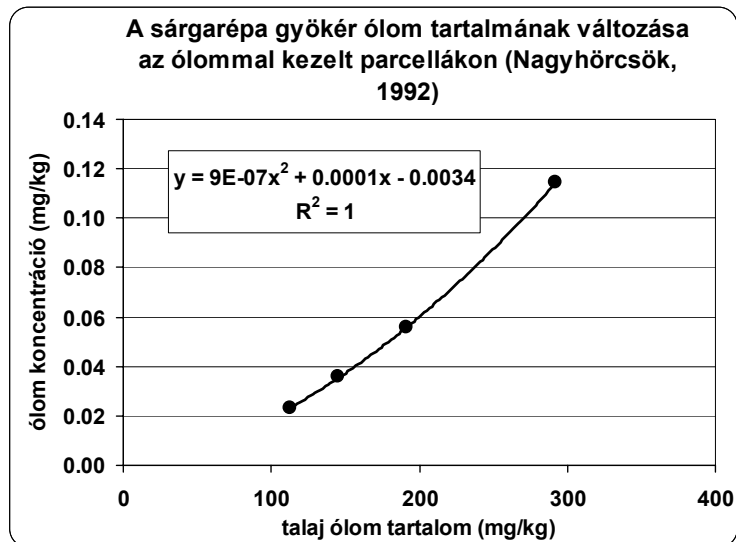
15. ábra



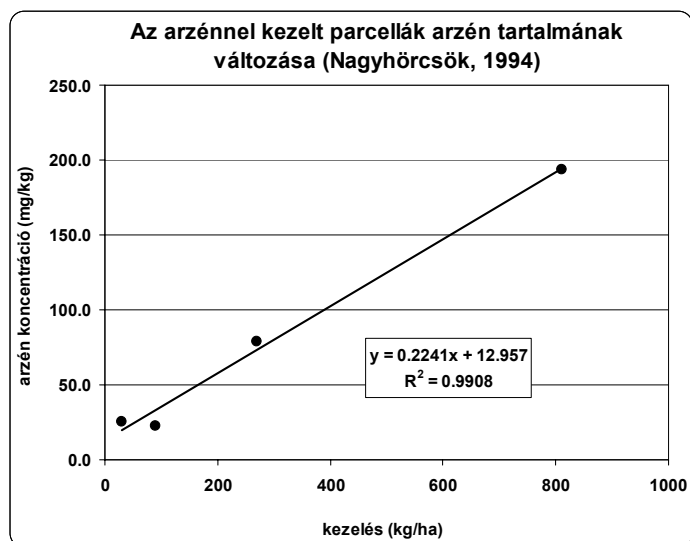
16. ábra



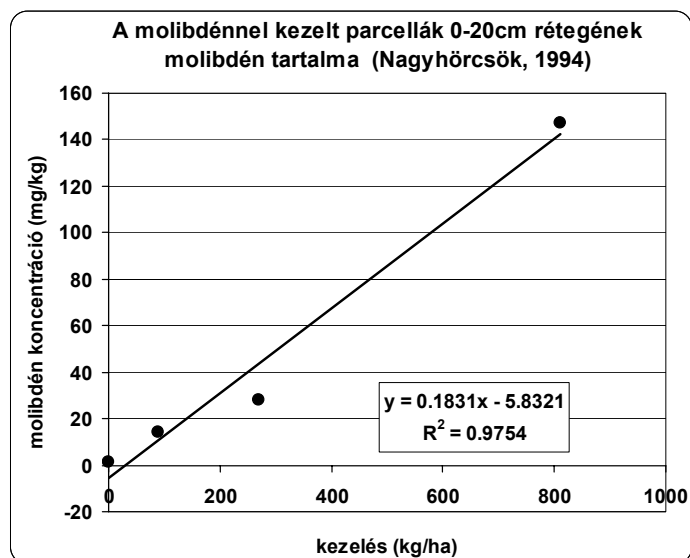
17. ábra



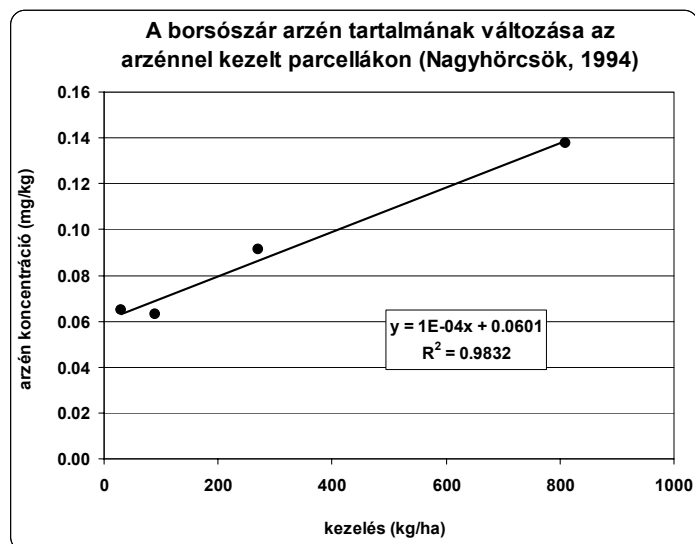
18. ábra



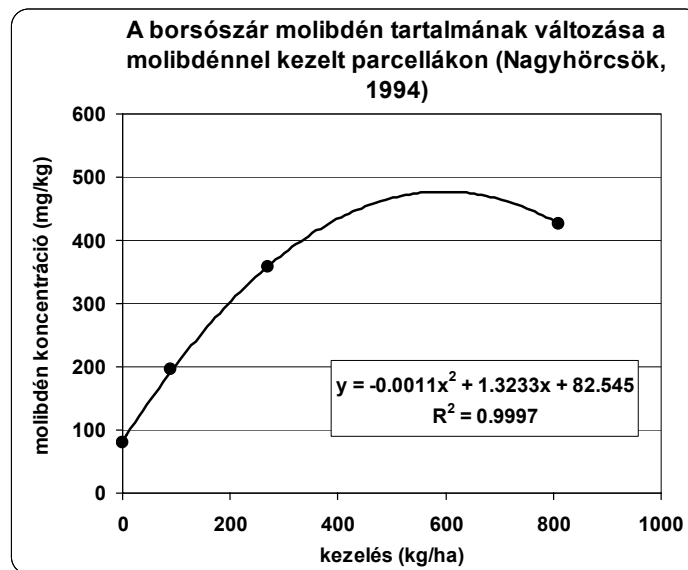
19. ábra



20. ábra



21. ábra



A borsó kísérlet analitikai eredményei

A tenyésztő folyamán végzett állománybonítási kísérletek szerint az As és Se kezelések bizonyultak fitotoxikusnak a borsóra. Elsősorban a Se, valamint a nagyobb As terhelésű parcellákon az állomány elsárgult, vontatottan kelt és alacsony maradt. A leginkább toxikus As és Se terhelés nyomán, a levelek élettani aktivitása csökkent és elszáradásuk előrehaladottabb volt.

A vizsgált négy növény közül a borsószárban sem tudtuk detektálni a szelén koncentrációkat ICP-OES alkalmazásával, ezért ezt a nagyobb hatékonyságú ICP-MS berendezéssel megismételtük, amellyel jól mérhető eredményeket kaptunk minden növényi rész vizsgálata esetén. A szelén vizsgálatával kapcsolatos eredményeinkre a további hely és file méret hiányában nem térünk ki, viszont az OTKA pályázat lezárását követő 2 éven belül (melyet az OTKA iroda engedélyezett mindenki számára) megjelenő nemzetközi cikkünkben, melyet csatolni fogunk a jelen zárójelentésünkhöz, lesz módunk az alapos tárgyalására. Az 1994. évben az arzénnel és molibdénnel kezelt parcellák elemtartalmát mutatjuk be a 18-19. ábrákon, míg a 20-21. ábrákon az azon parcellákon termesztett borsószárban megjelenő adott elemtartalmakat vehetjük szemre. Az elemek felvétele általában az intenzív szakaszban található (As, Cd és Pb) (pl. az As a 20. ábrán), míg a molibdén felvételében maximum görbe jellegű koncentráció változást követhetünk nyomon (21. ábra). A 4. táblázat pedig a szárazborsó aratáskori magtermését mutatja be.

4. táblázat Kezelések hatása a szárazborsó magtermésére aratáskor
meszes csernozjom talaj, Nagyhörcsök, 1994. 06. 14.
(légszáraz mag, t/ha)

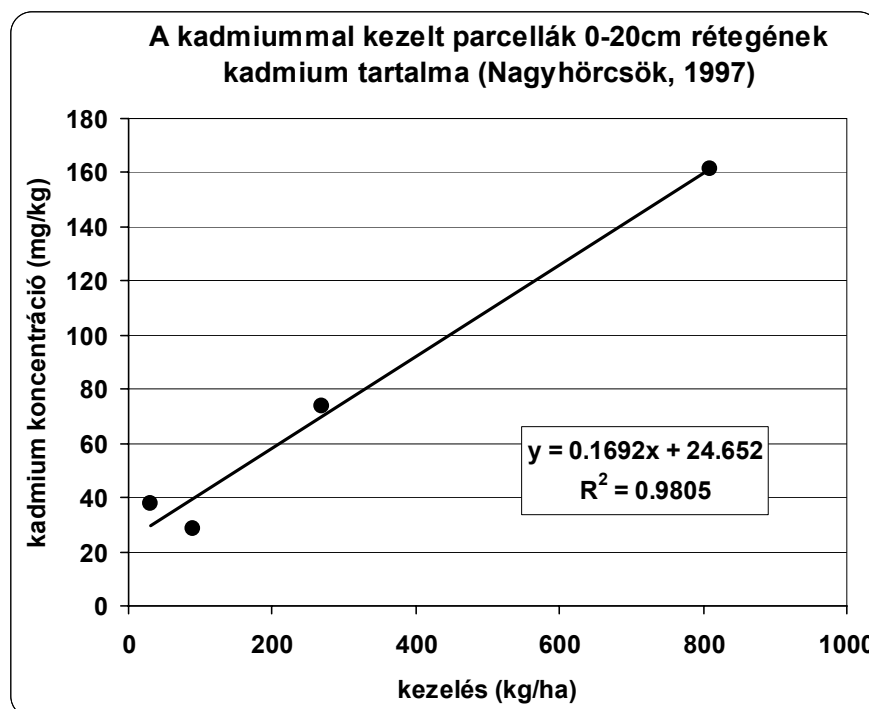
Elem jele	Kezelés 1991. 04. 22-én (kg/ha)			
	0/30*	90	270	810
As*	2,40	2,59	2,34	0,43
Cd*	2,37	2,25	2,33	1,95
Mo	2,89	3,07	2,91	2,71
Pb	3,27	2,75	2,85	2,53
Se*	3,41	2,35		

Az őszi búza kísérlet eredményei

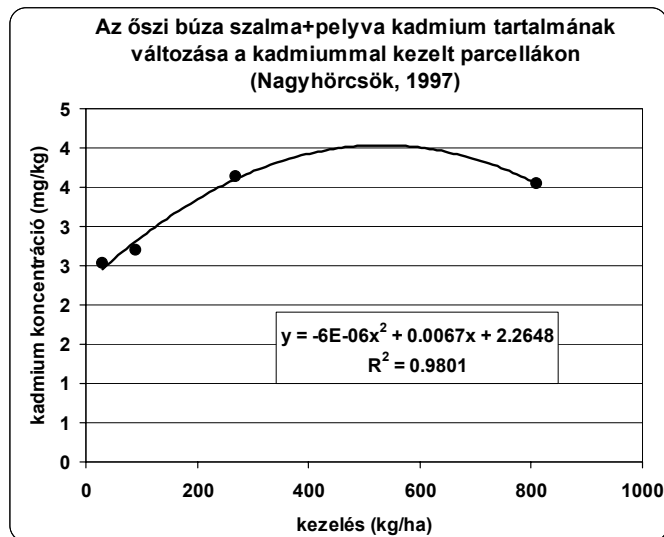
A kísérlet 7. évében őszi búza termesztése folyt a Nagyhörcsöki Nehézfémterheléses Kísérletben. A talajmintavétel a szokásos módon a parcellák felső 20 cm-es rétegéből történt, 20-20 pontminta egyesítésével a parcellák nettó területéről. A növényminták elemtartalmának vizsgálatához a szalma+pelyva növényi részeket alkalmaztuk. A szántóföldi növényminták elemtartalmát figyelembe véve, a kukorica szemben található a legkisebb makro- és mikroelem koncentrációk, míg az őszi búza szem elemtartalmát tekintve a második legkisebb elemkoncentrációkkal kell számolnunk. Mivel a szalma+pelyva minták elemtartalma magasabb, mint a szemmintáké, így ezek elemzésével a szennyezés, valamint az elemfelvételek detektálása nagyobb reménnyel kecsegtetett. A fent elvégzett növényanalízisek között az őszi búza elemzése eredményezte a legkisebb elemkoncentrációkat. Számos esetben az ICP-OES számára méréshatár alatti elemtartalmakat találtunk. Mivel az ICP-MS-sel az elemek kisebb kimutatási határa érhető el, így a kisebb elemkoncentrációk tartományára szintén megismételtük az elemzéseket. Mivel sorra problémánk adódott a növényminták ICP-OES-sel való elemzésével, így a rendelkezésünkre álló összes növényiminta esetén elvégeztük az összes minta ICP-MS-sel történő vizsgálatát. Az elemzések során az OTKA projektben vállalt összes elem (As, Cd, Mo, Pb és Se) koncentrációját meghatároztuk. Az ICP-OES készülékkel végzett vizsgálatokból a többi, a kimutatási határ fölé eső elemek, koncentrációja felhasználható.

Míg a parcellák kezelési adagjai és a parcellák felső 20 cm-es rétegében található összelem tartalom közé általában első fokú függvény illeszthető (pl. 22. ábra), addig az őszi búza kadmium és molibdéntartalmát (23-24. ábrák) másodfokú, vagy logaritmikus szoros illeszkedésű görbékkel írhatjuk le.

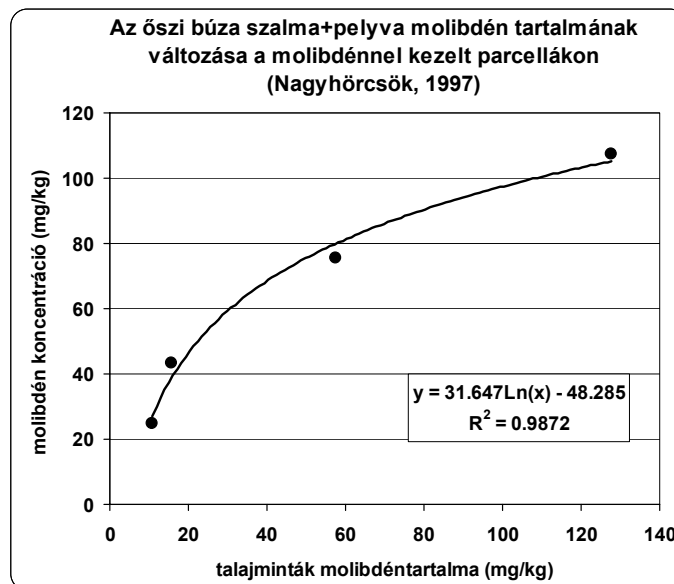
22. ábra



23. ábra



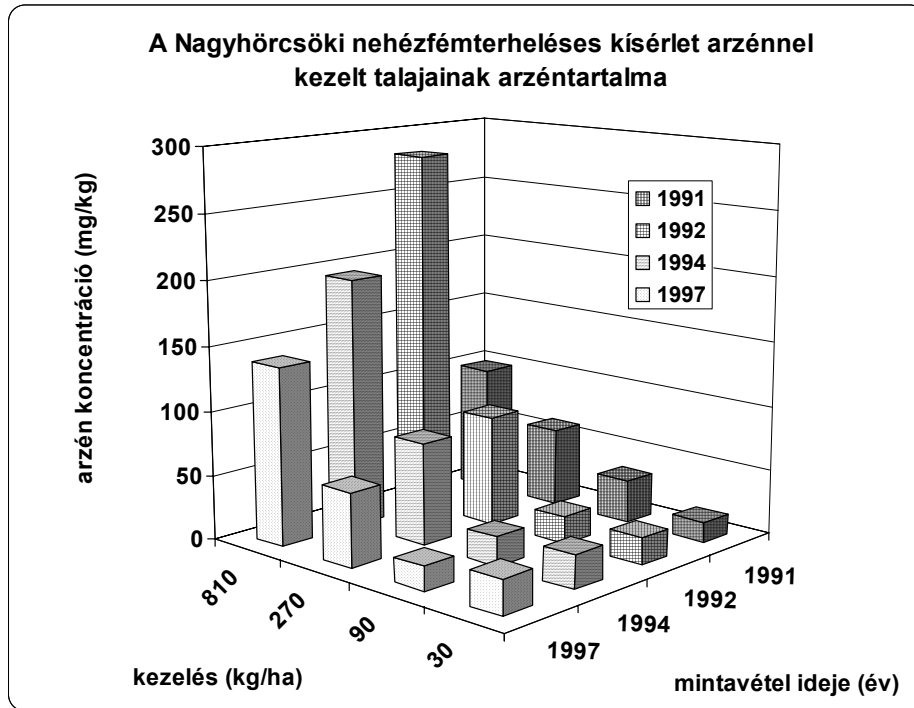
24. ábra



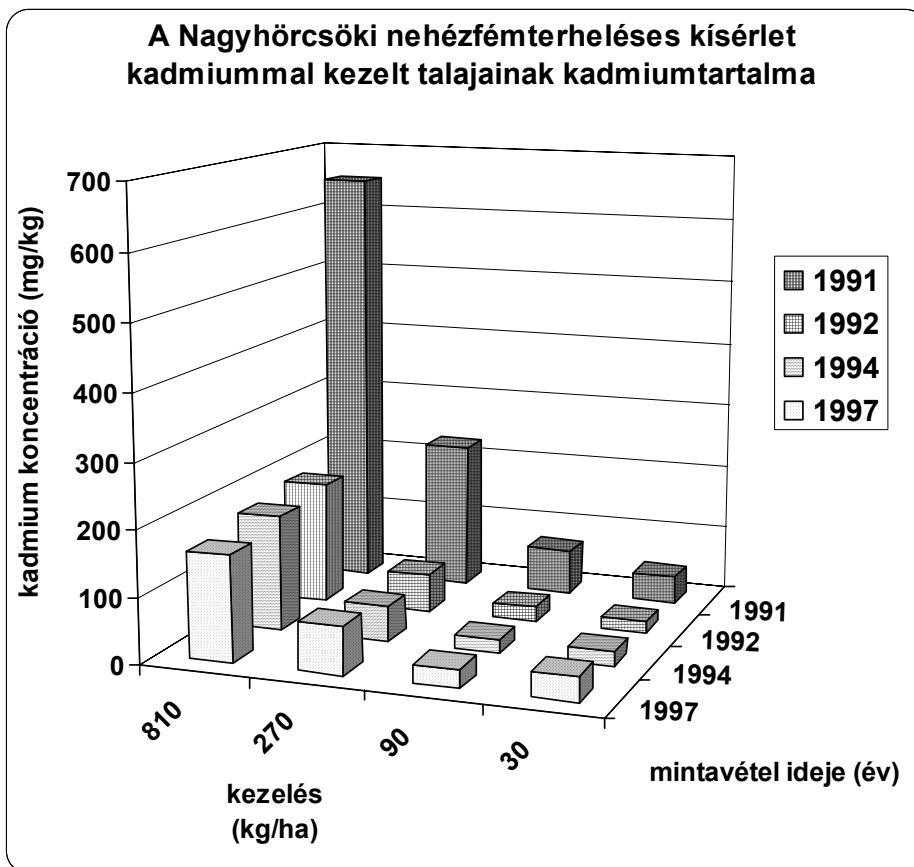
A parcellák elemtartalma

A Nagyhörcsöki Nehézfém Terheléses Kísérlet parcelláinak kezeléseit 1991 évben állították be, amikor az 1. táblázatban feltüntetett sókat és dózisokat alkalmaztak. Ezek az adagok természetesen a talaj felső szántott rétegébe lettek beszántva. ICP-OE spektrométer segítségével határoztuk meg a vizsgálatokhoz alkalmazott talajminták elemtartalmát. A talajmunka következtében egyre homogénebb eloszlás figyelhető meg a parcellák elemtartalmában. Legjobban három dimenziós ábrázolás módban szemléltethetjük az alkalmazott dózisu talajok elemtartalmának alakulását. A 25-29. ábrákon figyelhetjük meg a parcellák összelem tartalmának változását. Általában évről évre kisebb-nagyobb mértékben csökken a kezelt parcellák adott elemtartalma és természetesen a parcellákon alkalmazott dózisoknak megfelelően nő a felső 20 cm-es talajréteg összelem tartalma is. Az arzén elemzés esetén is látható, hogy az első évben még inhomogén volt a talajkezelés, ezért is történhetett, hogy az első évben kisebb arzén koncentrációkat detektálhattunk, mint a következő évben.

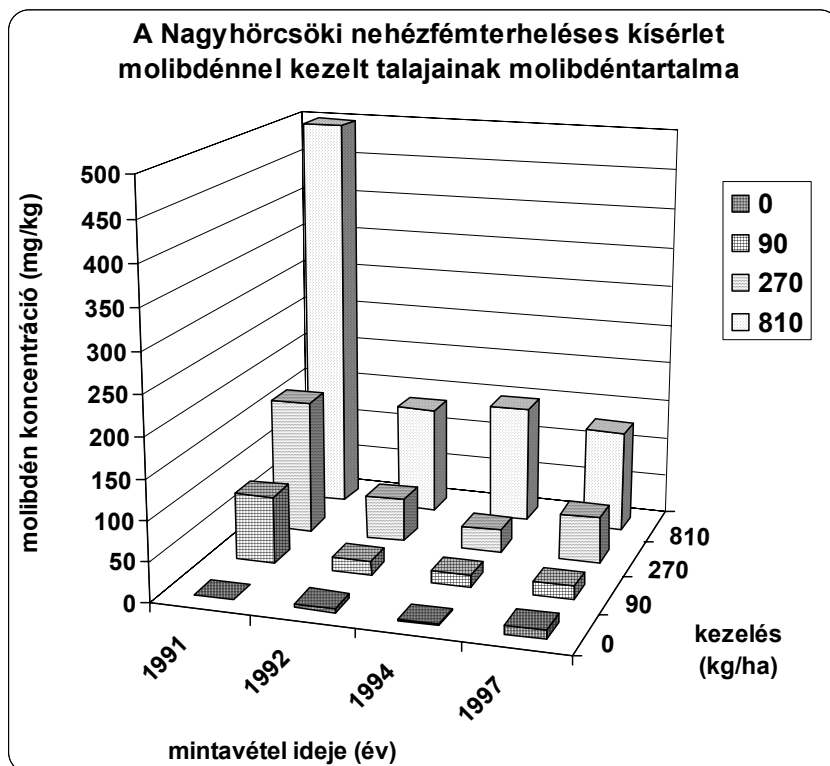
25. ábra



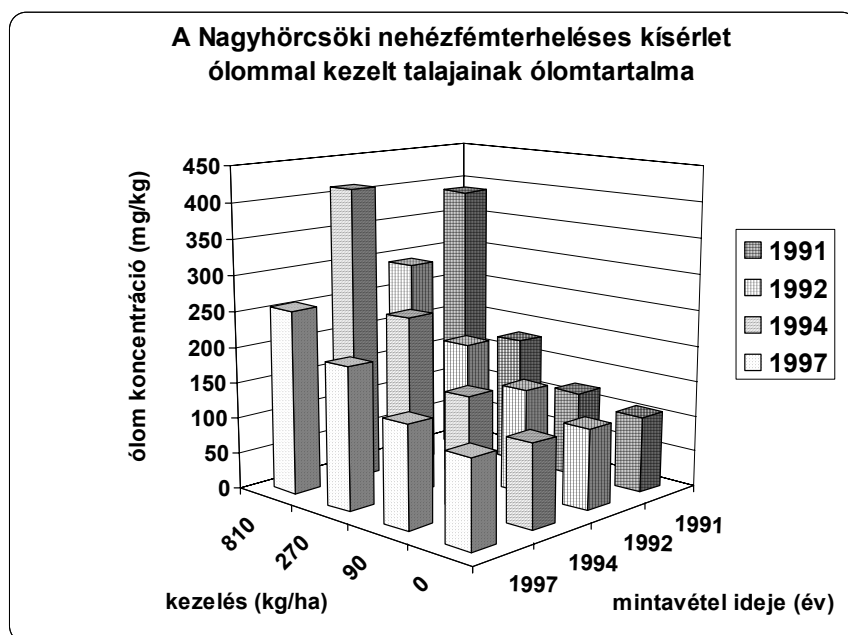
26. ábra



27. ábra

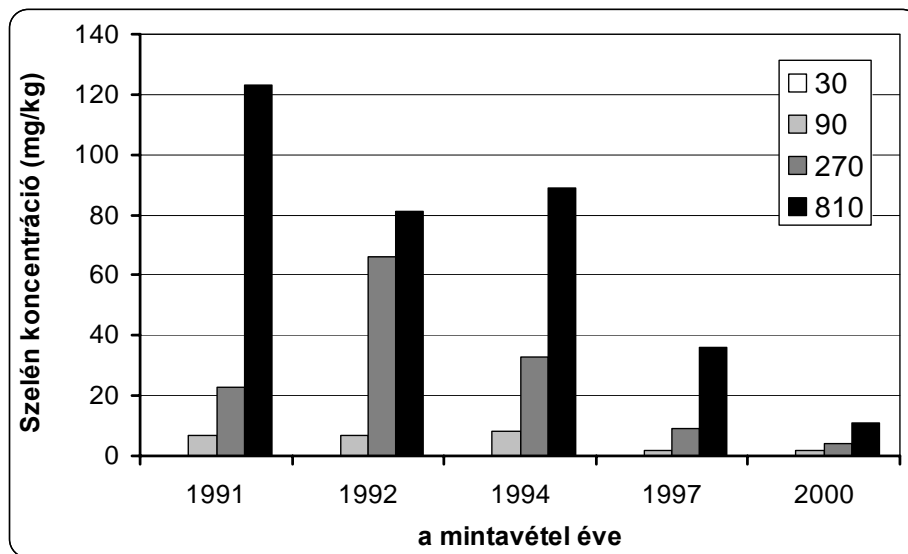


28. ábra



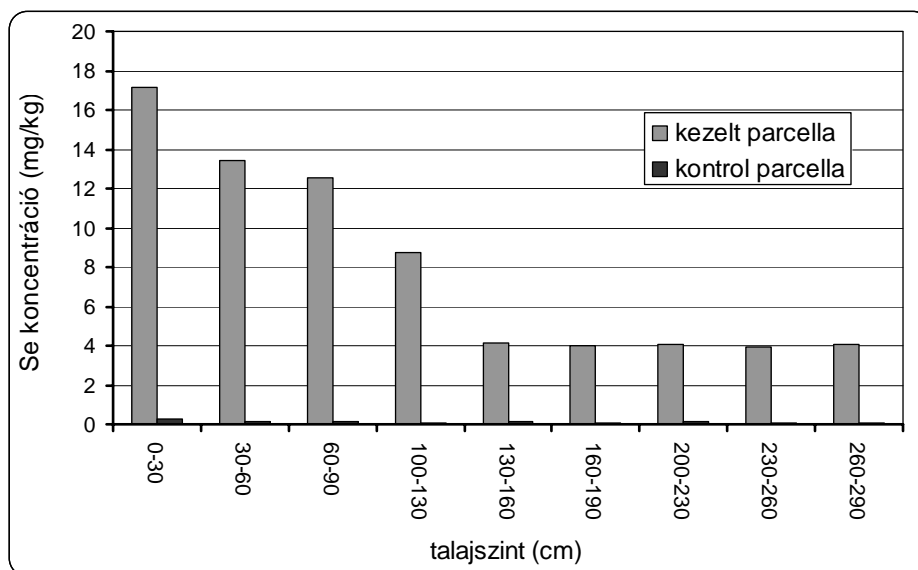
29. ábra

A Nagyhörcsöki Nehézfémterheléses Kísérlet szelénrel kezelt talajainak szeléntartalma



30. ábra

A Nagyhörcsöki Nehézfémterheléses Kísérlet legnagyobb szeléndózisú (810 kg/ha) és egy kontrol parcella talajának szeléntartalma a különböző mélységű talajmintákban vizsgálva



Összefoglalás

1. Talaj: A talajban felhalmozódó elemek többségének mobilitását a pH jelentős mértékben szabályozza. Ahhoz, hogy a szennyezők a talajban megkötődjenek és a nemkívánatos növényi felvételt elkerüljük, hatékony eszköz lehet a savanyú talajok meszezése. Nem mérsékelhető azonban ilyen módon néhány aniont képező elem kikerülése a talajból, mint pl. a Mo, Se, és részben az As.
2. Növény: Az elemek akkumulációja fajonként és fajtánként genetikailag eltér. Ez a jelenség lehetővé teszi, hogy a közvetlen emberi fogyasztásra kerülő zöldségek és más növények esetén alacsony szennyezettségű típusokat szelektáljunk és vonjunk termesztésbe. A gyökér/fiatal hajtás/levél/szár/szem csökkenő elemtartalma a növényben szűrő rendszert képez. A szem genetikailag védett a káros elemátvitellel szemben. (Kivétel: esszenciális mikroelemek egy

része, mint pl. a Mo.) A szalmában ill. a melléktermékben felvett szennyezők nem jutnak ki a talaj-növény rendszerből, amennyiben visszaszántjuk a talajba. Ilyen módon a káros elemek forgalma egy nagyságrenddel csökkenthető ill. a tápláléklánc terhelése mérsékelhető.

A növényvizsgálatokat illetően, főbb megállapításainkat az alábbiakban foglaljuk össze:

1. A maximális As terhelés toxikus hatása minden évben, ill. minden növénynél jelentkezett, de a mérsékeltebb As adagok esetén termésnövekedés nem lépett fel.
2. Az extrém adagú Mo só depresszív hatását kizárólag az első évben figyeltük meg. A mérsékeltebb adagok nem okoztak bizonyíthatóan termésvesztést.
3. Az Pb a Mo-hoz hasonlóan csupán az első évben és a maximális terhelésnél okozott termésvesztést a kukoricában. A vizsgálatok arra utalnak, hogy e talajon nem mozgékony és nem mérgező elem.
4. A Se növekvő terhelése minden évben és minden növénynél pusztító hatásának mutatkozott. Úgy tűnik, hogy ezen elem mozgékonyasága és toxicitása nem csökkent az évekkkel, sőt bizonyos értelemben fokozódott.

IV. évben végzett speciációs mérési módszer kidolgozásával és alkalmazásával kapcsolatos eredmények

Jelen munka célja volt az adott szelén vegyületek időbeli átalakulásának nyomonkövetése a talajmintákban, valamint a mélységi minták alapján a kimosódás lehetőségének vizsgálata.

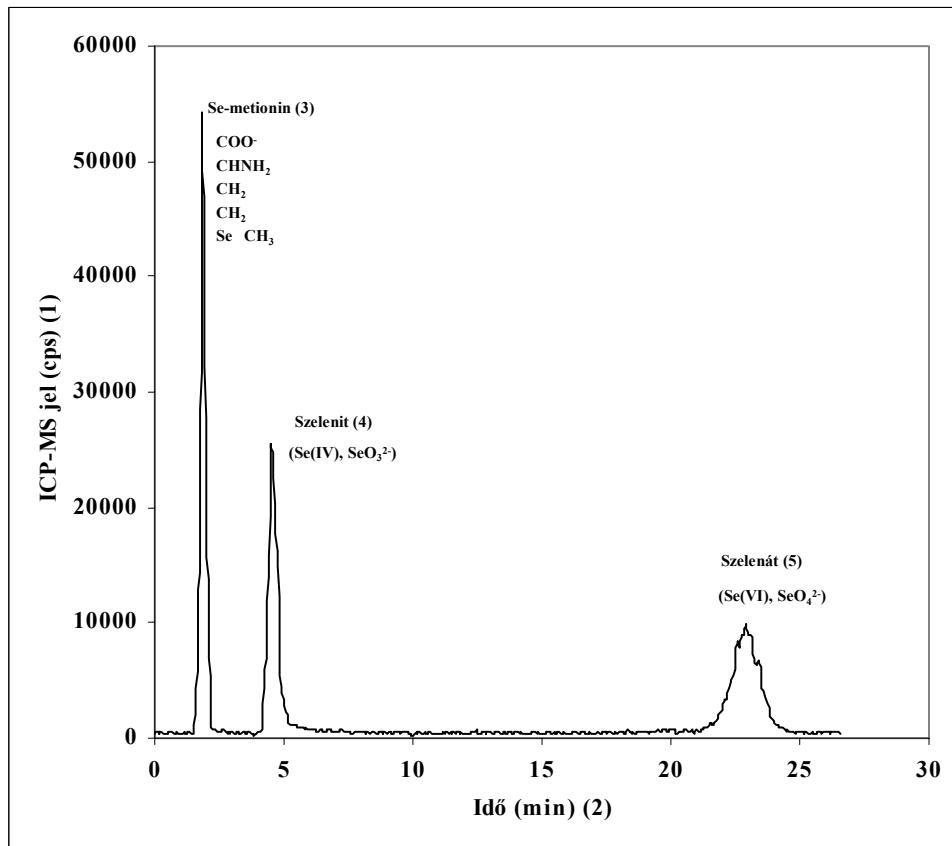
A talajminták előkészítése vizes extrakcióval történt, amihez ioncserélt vizet alkalmaztunk (18,2 MΩcm). Az eluensként használt puffer trisz és ftálsav oldata. Az elemzéseink során szelenit, szelenát és szelenometionin specieszek koncentrációi meghatározására végeztük. Szelenociszteint is alkalmaztunk, de a kromatogramokon ugyanolyan retenciós időnél detektáltuk a szelenciszteint, mint a szelenometionint, így a továbbiakban csak szelenometionint alkalmaztunk standardként.

A méréseket egy IC-ICP-MS (ionkromatográf-induktív csatolású plazma tömegspektrométer) csatoláson keresztül anioncserélő oszlop alkalmazásával végeztük. A csatolást műanyag cső segítségével végeztük, ahol az oszlopról lejövő oldatot egy teflon csövön keresztül vezettük be az ICP-MS porlasztójába.

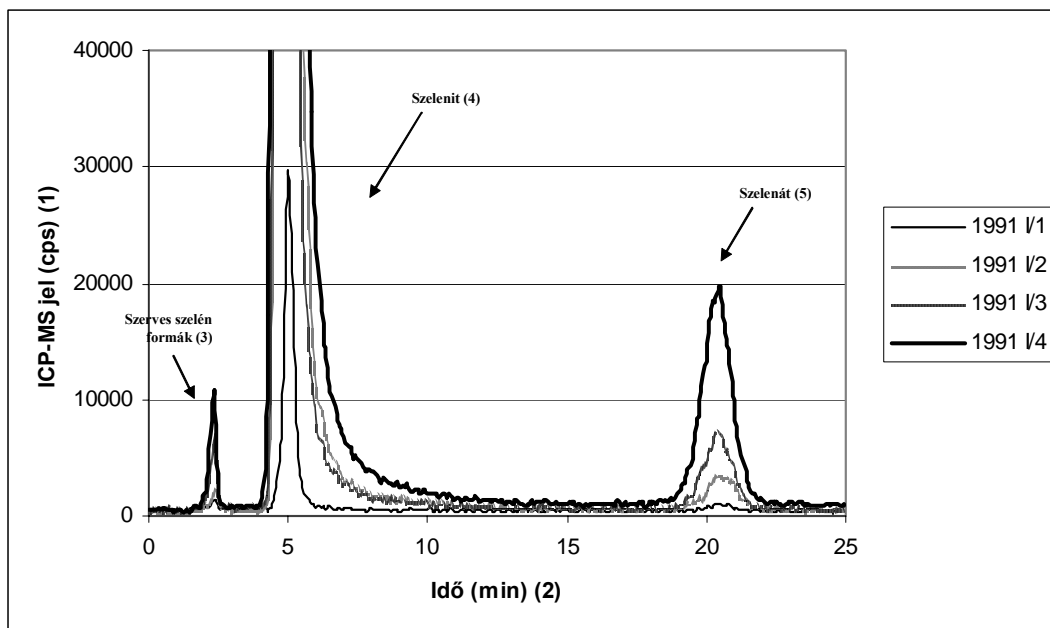
A 31. ábrán a méréseket megelőző standard anyagok (szelenometionin, szelenit, szelenát) esetén kapott kromatogram látható. Jól látható, hogy a szerves szelén csúcsot 3 percnél, a szelenit csúcsát 5 percnél kapjuk, a szelenát csúcsa pedig 20 és 25 perc között jelenik meg a kromatogramon. Az ábrán feltüntettük az egyes szelénvegyületek ionformáinak kémiai képletét is.

A vizsgálatok során először az 1991-ből származó talajmintákat vizsgáltuk. A kijuttatott dózisok növekvő mennyisége jól nyomon követhető volt a mérési eredményekben is. A 32. ábra az 1991-ben vett talajminták vizsgálatánál kapott kromatogramokat szemlélteti. Jól látható az egyes dózisok növekedésével az egyes speciesz (szerves szelén, szelenit és szelenát) csúcsok növekedése is, valamint megfigyelhető, hogy már az első évben megjelennek a talajban a szelenit forma mellett a szelén szerves és szelenát formái is.

31. ábra Szelen standardok mérése IC-ICP-MS készüléssel, 100 µg/l Se-Met+ 100 µg/l szelenit+ 100µg/l szelenát standard (kimutatási határok sorban: 0,01 – 0,05 – 0,1 ppb)



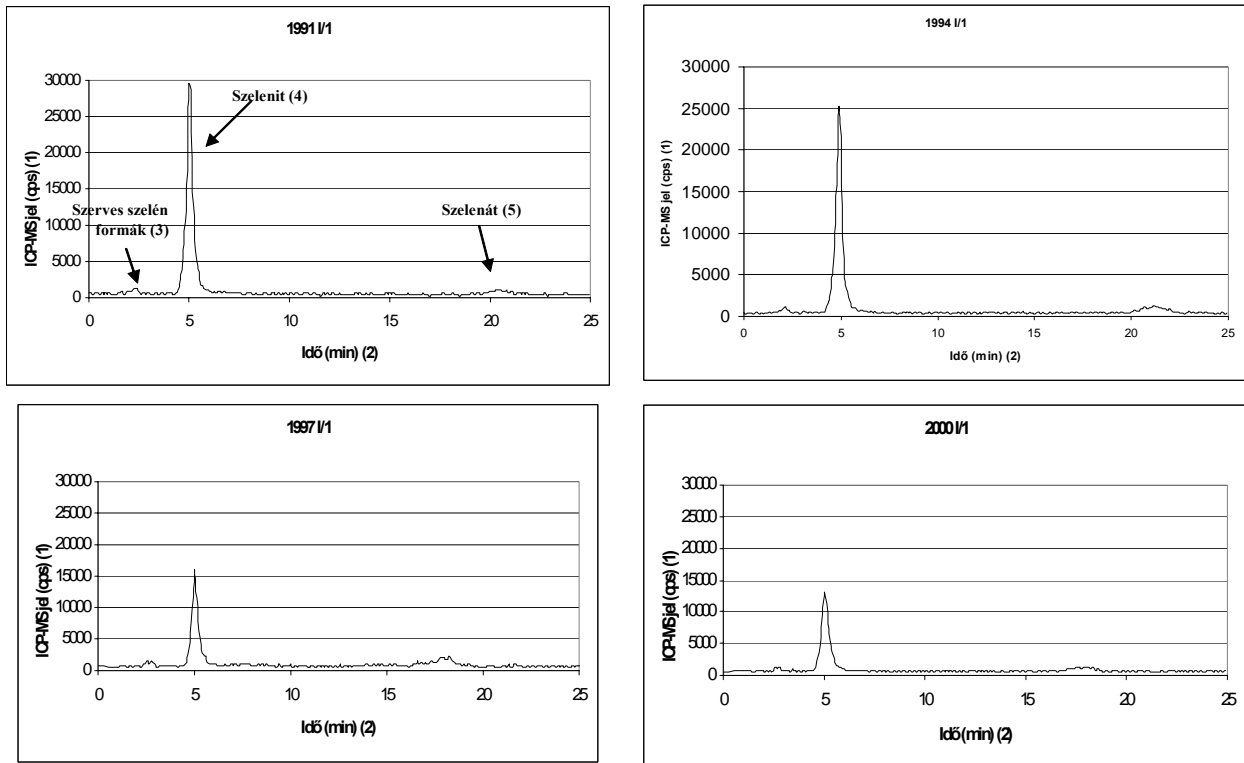
32. ábra Az 1991-ben vett talajminták elemzésénél kapott szelenformák mennyiségeinek összehasonlítása (1,2,3,4: Se dózisok: 30, 90, 270 és 810 kg/ha, I: 1. ismétlés)



Ezt követően megvizsgáltuk a különböző évekből származó talajminták elemzésével kapott szelen formáit is, hogy időben hogyan alakult a szelenformák mennyisége, hogyan alakult át a szelenit más formákká és hogyan alakult az egyes formák mennyisége az évek során.

A 33. ábra a kapott vizsgálati eredményeket szemlélteti. Az ábrán jól látható, hogy az időben a szelenit mennyisége évről évre csökken a feltalajban, míg a szelenát mennyisége nő, a szerves szelén mennyisége pedig jelentősebb mértékben nem változik.

**33. ábra A különböző években vett feltalaj minták szelén formái
(1: Se dózis: 30 kg/ha, I: 1. ismétlés)**

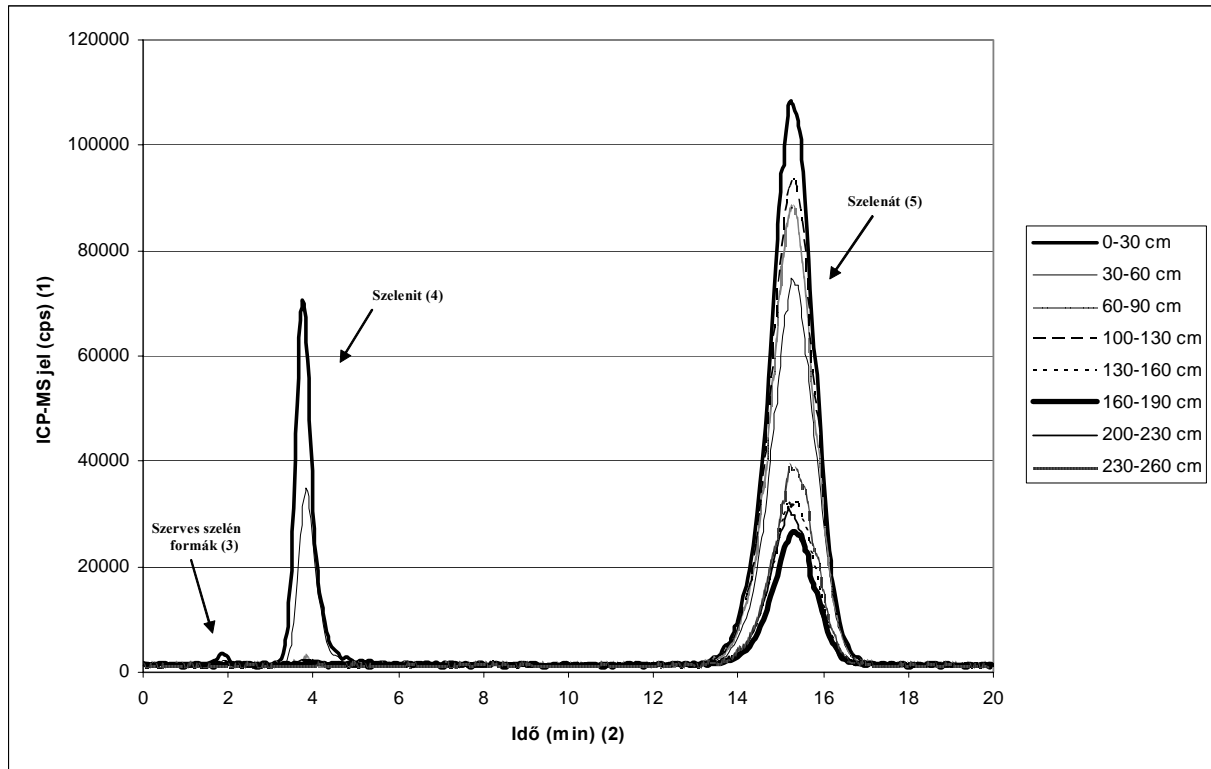


A szabadföldi kísérletben mélységi mintákat 3-5 évente vettek, 30 cm-enként, 3 méter mélységig. Rendelkezésünkre álltak a 2000 évben vett mélységi minták. Ezen minták szelén formáit, valamint a kimosódás lehetőségét vizsgáltuk, hogy az egyes szelénformák hogyan mozognak a talajban. A következő 34. ábra a mélységi minták elemzésénél kapott eredményeket szemlélteti.

Az ábrán látható, hogy a szelenit viszonylag jelentősebb mennyiségben van jelen a feltalajban, 0-60 cm mélységig. Ezt követően viszont a mennyisége szinte teljes egészében lecsökken. A szerves szelénformákkal hasonló a helyzet, míg a szelenát igen nagy mennyiségben van jelen még közel 3 méter mélységben is. Ezek az eredmények igazolni látszanak korábbi feltételezésünket, miszerint a szelenit a talajban idővel szelenáttá alakul és ebben a formában mozog a talajban lefelé. Fennáll tehát a kimosódás lehetősége/veszélye is.

Az általunk alkalmazott IC-ICP-MS módszer érzékenysége megfelelőnek, a módszer maga alkalmasnak bizonyult a szelénvegyületek különböző ionformái kimutatására talajminták vizes kivonataiból. Méréseink során a kapott eredményekből megállapíthattuk, hogy a kísérleti parcellákra kijuttatott szelenit só, idővel kis mértékben szerves szelénformákká, valamint leginkább szerves szelénformákká alakul. A szelén ez utóbbi ionformájában mozog a talajban lefelé, így fennáll a kimosódás veszélye.

34. ábra A 2000-ben vett mélységi minták vizsgálatánál kapott szelénformák mennyiségeinek összehasonlítása



Összefoglalás

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy nehézségek ellenére a pályázatban vállalt feladatokat többnyire sikerült megoldanunk, az általunk feltett kérdéseket pedig sikerült megválaszolnunk. Az elmúlt 4 évben az OTKA pályázat keretében végzett kutatómunka eredményeit számos hazai és nemzetközi konferencián nagy elismeréssel tudtuk bemutatni. A vállalt feladataink között egy komoly hiányosságot viszont meg kell említenünk: a tudományos eredményeinket minimum egy-kettő, vagy néhány nemzetközi tudományos folyóiratban publikálnunk szükséges, amely engedményt az OTKA iroda két évben határozott meg. Ezen hiányosságunkat pótolja kissé egy már beadott cikkünk a fenti speciációs munkából, valamint tervezzük további cikkek megírását, megjelentetését is.