

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

OLDOTT SZERVES(HUMIN)ANYAGOK EREDETE, ÁTALAKULÁSA ÉS SZEREPE A BALATONBAN

Készítette:

Tóth Noémi

okl. kémia-környezettan szakos középiskolai tanár

**Pannon Egyetem, Környezettudományi Doktori Iskola,
Veszprém**

Belső konzulens: Dr. Padisák Judit

tanszékvezető egyetemi tanár, az MTA Doktora

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Limnológia Tanszék, Veszprém

Témavezető: Dr. V.-Balogh Katalin

tudományos főmunkatárs, biológiai tudomány kandidátusa

**Készült: MTA Balatoni Limnológiai Kutatóintézet,
Tihany**

2007

OLDOTT SZERVES(HUMIN)ANYAGOK EREDETE, ÁTALAKULÁSA ÉS SZEREPE A BALATONBAN

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Tóth Noémi

Készült a Pannon Egyetem Környezettudományi doktori iskolája keretében

Témavezető: Dr. V.-Balogh Katalin

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton 90 % -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján% - ot ért el

Veszprém,

.....

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....

Az EDT elnöke

Tartalom

Kivonat.....	1
Abstract.....	2
Auszug.....	4
Bevezetés.....	6
1. Irodalmi összefoglaló.....	7
1.1. A huminanyagok képződése és általános jellemzése.....	7
1.2. A huminanyagok ökológiai szerepe.....	11
1.2.1. Fotolízis során képződött termékek szerepe.....	11
1.2.2. Komplexképzés, kelátképzés, adszorpció, precipitáció.....	14
1.2.3. Vízalatti fényklímára gyakorolt hatás.....	18
1.2.4. Mikrobiális hasznosíthatóság, szénforgalomban betöltött szerep.....	21
1.3. A Balatonnal kapcsolatos kutatási előzmények a szerves(humin)anyagok terén.....	23
2. Célkitűzés.....	26
3. Anyag és módszer.....	27
3.1. Mintavételi helyek.....	27
3.2. Terepmérések.....	28
3.3. Laboratóriumi kísérletek.....	29
Oldott szervesanyagok fotolízise.....	29
Oldott szervesanyagok mikrobiális bontása.....	30
3.4. Laboratóriumi mérések.....	31
Szerves szén analízis.....	31
Oldott huminanyagok izolálása.....	32
Optikai tulajdonságok (szín) vizsgálata.....	33



Fluoreszcens tulajdonságok vizsgálata.....	34
Az oldott szervesanyagok molekulaméret szerinti frakcionálása.....	34
Bakterioplankton mennyiségi meghatározása epifluoreszcens mikroszkóppal.....	35
Fényabszorpciós tényezők mérése.....	36
3.5. Statisztikai módszerek.....	36
4. Eredmények.....	37
4. 1. A Balatont a Zala folyó útján érő szerves(humin)anyag terhelés, meteorológiai és hidrológiai tényezők hatása.....	37
4.1.1. A DOC és huminfrakcióinak (huminsavak, fulvosavak) koncentrációja a Zala folyó torkolatában.....	37
4.1.2. A víz színintenzitása a Zala folyó torkolatában.....	38
4.1.3. A Zala folyó napi középvízhozam változása 2003-ban és 2004-ben a torkolatban...	39
4.1.4. Oldott szerves szén terhelés.....	40
4.1.5. Vízhőmérséklet 2003-ban és 2004-ben.....	41
4.1.6. Összefüggés a napi középvízhozam, a hőmérséklet valamint a DOC és Pt-szín között.....	42
4. 2. Az oldott szervesanyagok minőségi változása a Balaton hossz tengelye mentén.....	45
4.2.1. A DOC frakciók és a Pt-szín koncentráció változása.....	45
4.2.2. Az oldott szervesanyagok molekulaméret frakciói.....	48
4.2.3. 3-D fluoreszcencia spektrumok.....	49
4.3. A Zala folyó oldott szervesanyagainak minőségi változása fotolitikus és mikrobiális bontás hatására.....	51
4.3.1. DOC és humin frakcióinak koncentrációja.....	51
4.3.2. DOC molekulaméret eloszlása.....	52
4.3.3. Bakterioplankton abundancia és biomassza.....	53
4.3.4. DOC humintulajdonságai.....	54
4. 4. Az oldott szerves szén (DOC) hozzáférhetősége tér és időbeli változásának kísérletes vizsgálata a Zala folyó torkolatában és a Balaton két eltérő medencéjében.....	56
4.4.1. A baktériumok abundanciája.....	56

4.4.2. A baktériumok biomasszája.....	60
4.4.3. DOC hozzáférhetőség.....	63
4.4.4. DOC frakciók és Pt-szín.....	64
4.4.5. Összefüggés a BDOC és a humin tulajdonságok között.....	67
4. 5. Az oldott szervesanyagok hatása a vízalatti UV-klíma alakítására a Zala folyó torkolatában és a Balaton különböző medencéiben.....	69
4.5.1. Vízalatti sugárzás (UV-B, UV-A és PAR).....	69
4.5.2. A fényabszorpciós tényezők szerepe.....	74
5. Eredmények megbeszélése, következtetések.....	78
5. 1. Meteorológiai és hidrológiai tényezők hatása befolyók oldott szerves szén terhelésére.....	78
5. 2. Az oldott szervesanyagok minőségi változása a tóban.....	79
5. 3. Oldott szervesanyagok minőségi változása fotolitikus és mikrobiális bontás hatására.....	82
5. 4. A DOC bakteriális hozzáférhetősége.....	84
5. 5. Színes szervesanyagok vízalatti UV-klimára gyakorolt hatása.....	86
6. Összefoglalás.....	88
7. Irodalomjegyzék.....	92
8. Az értekezés anyagával összefüggésben megjelent közlemények.....	104
9. Tézisek.....	106
10. Theses.....	108
Köszönetnyilvánítás.....	110
Függelék.....	111



Kivonat

Munkánk során célunk volt a Balatont a Zala folyó útján érő oldott szervesanyag terhelés humintermészetének meghatározása változó hidrometeorológiai körülmények között. Vizsgáltuk a szerves(humin)anyagok koncentrációjának, minőségi átalakulásának változását a Balaton hossz tengelye mentén. Célunk volt meghatározni az oldott szerves(humin)anyagok minőségi változását bakteriális és fotolitikus (UV-sugárzás) bontás hatására, valamint biológiai hozzáférhetőségét. Célul tűztük ki továbbá az oldott szerves(humin)anyagok hozzájárulásának vizsgálatát a vízalatti fotoszintetikusan aktív sugárzás (PAR), de különös tekintettel az ultraibolya (UV-A és UV-B) sugárzás extinkciójához az egyéb befolyásoló tényezőkkel – lebegőanyagok, fitoplankton (klorofill-a) és színes szervesanyagok (Pt-szín) - összevetve.

Az oldott szervesanyagok mérését Elementar High TOC szerves szén analizátorral végeztük, a huminanyagokat Amberlite® XAD-7 (®Rohm and Haas Co) (Aldrich Chemical Company, Inc.) nemionos (20-60 mesh) poliakrilát (akrilsavas észter) gyantával töltött Pharmacia C típusú kisnyomású folyadékkromatográfiás oszloppal különítettük el. A víz színének meghatározásához Shimadzu UV-160A spektrofotométert használtunk. Az oldott szervesanyagok fluoreszcenciáját Hitachi F-4500 típusú fluoreszcens spektrofotométerrel tanulmányoztuk. A méretfrakcionálást frontális ultraszűréssel végeztük, Amicon cellát és Millipore membránfiltereket használtunk. A bakterioplankton mennyiségének meghatározásához Nikon Optiphot epifluoreszcens mikroszkópot és akridinnarancs fluorokromot alkalmaztunk. *In situ* mértük a víz hőmérsékletét valamint a vízalatti fényintenzitást PUV 2500 (Biospherical Instrument) radiométerrel.

Megállapítottuk, hogy a Balatonba jutott (és részben ott képződött) oldott szervesanyagok mennyiségi, de főleg minősége átalakuláson mennek át a Zala folyó torkolatától a kifolyásig megtett út során a hosszanti kiterjedésű tóban. Előbbi változások háttérében elsősorban fotolitikus és mikrobiális bomlási folyamatok állnak. A biológiailag hozzáférhető oldott szerves szén koncentráció csökken a Zala folyó torkolatától a tó keleti medencééig, ami azt bizonyítja, hogy a szervesanyagok perzisztensebbé, hozzáférhetlenebbé válnak a tóban való tartózkodás során. A vízoszlopban a napsugárzás lehatolási mélysége a Zala folyó torkolatától a tó keleti medencéjéig nő, a hullámhossz csökkenésével azonban minden esetben csökken. A Balatonban a lebegőanyagok szerepe domináns, azonban e mellett az oldott huminanyagok részesedése a vízalatti fényklíma alakításában gyakran az algákéval megegyező.

Abstract

ORIGIN, TRANSFORMATION AND ROLE OF DISSOLVED ORGANIC(HUMIC)SUBSTANCES IN LAKE BALATON

The aim of our study was to determine the humic properties of dissolved organic matter load of Lake Balaton reaching it through the Zala River under changing hydro-meteorological circumstances. The changes of concentration and qualitative transformation of organic (humic) substances was measured along the longitudinal axis of Lake Balaton. Our aim was to determinate the qualitative changes of the dissolved organic (humic) substances due to the photochemical (UV-radiation) and bacterial degradation, as well as their biological availability. Moreover the aim of our study was to determinate the contribution of dissolved humic substances to the attenuation of the underwater photosynthetically active radiation (PAR) and particularly to the extinction of the Ultraviolet A (UV-A) and Ultraviolet B (UV-B) radiations, comparing with other influencing parameters - suspended solids, phytoplankton (as chlorophyll-a) and dissolved coloured organic substances (Pt-colour).

The concentrations of dissolved organic substances were measured by an Elementar High TOC analyser. The humic substances (HS) were isolated by low pressure chromatographical XAD-method. Amberlite® XAD-7 (®Rohm and Haas Co) (Aldrich Chemical Company, Inc.) non ionic (20-60 mesh) polyacrylic (acrylic-ester) resin and Pharmacia C type low pressure chromatography column (10 ml bed volume) were used. The water colour was determined by a Shimadzu UV 160A spectrophotometer. The fluorescence of dissolved organic substances was determined by a Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer. The frontal ultrafiltration procedure was used for the size fractionation. Amicon cell and Millipore membranes were used. For the enumeration of bacterioplankton epifluorescence microscopy (Nicon Optiphot) and acridin orange fluorochrom were used. The water temperature and the underwater light climate were measured *in situ* by PUV-2500 Radiometer (Biospherical Instrument).

We have demonstrated that the dissolved organic substances getting into the Lake Balaton (and partially those developed there) go through the quantitative and mainly qualitative changes in the course of their way along the longitudinal axis of the Lake from the mouth of the River Zala to the outflow. In the background of these changes are the photochemical and microbial degradation. The concentration of biologically available dissolved organic carbon decreased from the mouth of the River Zala to the eastern basin of the lake, demonstrating that

the organic substances have become more refractory and more unavailable during their residence in the lake. The penetration depth of the light increases from the mouth of the River Zala to the eastern part of the lake in the water column, but it decreases with the decrease of the wavelength in all cases. The role of suspended solids is dominant in Lake Balaton, but in addition to this, the contribution of dissolved humic substances is often equal with that of the algae in forming the underwater light climate.

Auszug

DIE HERKUNFT, DIE WANDLUNG UND DIE ROLLE DER GELÖSTEN ORGANISCHEN HUMINSTOFFEN IM BALATON

Das Ziel unserer Arbeit war in verschiedenen hydrometeorologischen Situationen die Huminstoffe zu untersuchen, die die gelösten organischen Stoffe enthalten und die über den Zala-Fluss den Balaton belasten. Die Konzentration von organischen (Humin-)Stoffen und ihre qualitative Veränderung entlang der Längsachse des Balaton wurde erforscht. Unser Ziel war die Feststellung der qualitativen Veränderung der gelösten organischen (Humin-)Stoffe durch bakterielle und photolytische (UV-Strahlung) Zersetzung. Die biologische Zugänglichkeit der organischen Stoffen wurden auch festgestellt. Unser Ziel war weiterhin die Untersuchung des Beitrags gelöster Huminstoffe an der Extinktion der photosynthetisch aktiven Strahlung (PAR) unterwasser aber auch besonderer Beachtung der UV-Strahlung (UV-A, UV-B) und die Vergleichung mit den anderen beeinflussenden Faktoren – Schwebstoffe, Phytoplankton (als Chlorophyll-a) und gefärbte organische Stoffe (in Pt-Einheiten).

Die gelösten organischen Stoffe wurden mit einem Elementar High TOC organischer Kohlenstoff-Analysator gemessen. Die Huminstoffe wurden mit polyakryliertem (Akrylsäure-Ester) nicht-ionischem Harz (Amberlite® XAD-7, ®Rohm and Haas Co, Aldrich Chemical Company, Inc.) gefüllten (20-60 mesh) niederdruck-flüssigchromatographischer Säule (Pharmacia Typ C) getrennt. Die Farbe des Wassers wurde mit Shimadzu UV-160A Spektrophotometer gemessen. Die Fluoreszenz der gelösten organischen Stoffe wurde mit Hilfe eines Fluoreszenz-Spektrophotometer (Hitachi Typ F-4500) festgestellt. Die Größenfraktionierung wurde durch frontale Ultrafiltration erreicht. Dafür wurden eine Amicon Zelle und Millipore Membranfilter benutzt. Die Masse des Bakterioplankton wurde mit einem Nikon Optiphot Epifluoreszenz-Mikroskop unter Verwendung von Akridin-Orange Fluorochrom bestimmt. Die Wassertemperatur und die Lichtintensität unterwasser wurden auch *in situ* mit Hilfe eines Radiometers (PUV-2500, Biospherical Instrument) gemessen.

Es wurde festgestellt, daß einerseits in den Balaton einfließende und teilweise dort produzierte gelöste organische Stoffe quantitativen, aber vor allem qualitativen Veränderungen von der Mündung des Zala-Flusses bis zum Abfluss – entlang der Längsachse des Balaton – unterworfen sind. Im Hintergrund der genannten Veränderungen können

photolytische und mikrobielle Zersetzungs Vorgänge stehen. Die Konzentration des biologisch zugänglichen gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) nimmt von der Mündung des Zala-Flusses zum östlichen Becken des Balatons ab. Dies beweist, dass die organischen Stoffe während ihres Aufenthaltes im See unzugänglicher werden. Die Durchlichtungstiefe der Sonnenstrahlung in der Wassersäule wächst von der Mündung des Zala-Flusses zum östlichen Becken des Balatons hin, aber mit abnehmender Wellenlänge nimmt es immer ab. Die Rolle der Schwebstoffe im Balaton ist dominant, aber daneben ist die Wirkung der gelösten Huminstoffe auf das unterwasserliche Lichtklima oft von vergleichbarem Ausmaß wie die der Algen.

Bevezetés

A vízi huminanyagok kutatása sokáig a limnológia elhanyagolt területe volt. A 70-es években a vízben oldott huminanyagok ökológiai jelentősége világszerte felértékelődött. Ennek háttereként kiemelhetők azok a felismerések, hogy e vegyületek prekursorai az ivóvízkezelések során keletkező rákkeltő trihalometánoknak (BELLAR *et al.*, 1974), fotolitikus bomlásuk során pedig a Nap ultraibolya sugárzásának hatására toxikus oxigéntartalmú szabad gyökök szabadulnak fel (COOPER *et al.*, 1989). Amellett, hogy mint szerves vegyületeknek döntő szerepük van a vizek szénforgalmában (tavakban az oldott szerves szén akár 80%-a lehet humintermészetű, STEINBERG & MÜNSTER, 1985), adszorpció/szorbpció, komplexképző, katalitikus és fotolitikus reakciók útján befolyásolják más szerves (pl. algatoxinok, peszticidek) és szervetlen (pl. nehézfémek, tápelemek) anyagok transzportját, hozzáférhetőségét és további sorsát (ALLARD *et al.*, 1991). Erőteljesen abszorbeálják a rövidebb hullámhosszúságú fényt, így megváltoztatják a vízalatti fényklímát (KIRK, 1976; BRICAUD *et al.*, 1981).

Az oldott szerves(humin)anyagok ökológiai szerepe a globális klímaváltozással (felmelegedés, UV-sugárzás növekedése, tartózkodási idő növekedése) összefüggésben még jelentősebbé válhat (CURTIS, 1992; WILLIAMSON *et al.*, 1999), azonban a vízi rendszerekben betöltött szerepük napjainkig nem kellőképpen tisztázott.

Korábban a Balaton vízminőségének alakítása szempontjából szintén jelentéktelennek ítélték a barna színű berekvíz befolyásokat. Az ismertett tudományos felismerések alapján nem meglepő, hogy a huminanyagok megítélésében a Balaton-kutatás területén is bekövetkezett a szemléletváltás, bár két évtizedes késéssel, a 90-es évek közepén. Ehhez az is hozzájárult, hogy a tó vízminőségének védelme érdekében létrehozott Kis-Balaton Vízvédelmi Rendszer alsó tározójából a Zala folyó útján az elárasztás előtti (1993) állapothoz képest jelentősen megnőtt a Balaton nyugati medencéjét érő huminanyag terhelés. E mellett nem elhanyagolható a déli berekvízes területekről származó huminanyag befolyás sem (V.-BALOGH & VÖRÖS, 1996; 2001).

Ezen tudományos és gyakorlati környezetvédelmi előzmények indíttatásaként a hazai környezettudományi aspektusú limnológiai kutatások a vízi huminanyagok területén elsőként az MTA BLKI-ban kezdődtek el a 90-es évek közepén. E kutatások többek között ismereteket szolgáltatottak az oldott huminanyagok forrásairól, részsedésükről az oldott szervesanyagokból

(DOM), az oldott huminanyag frakciók (fulvosavak és huminsavak) mennyiségéről, optikai és fluoreszcens tulajdonságaikról. Megkezdődött a huminanyagok fotolitikus bomlástermékeinek mikrobiális élőlényekre gyakorolt közvetlen és közvetett hatásainak kutatása is.

Hiányosak voltak azonban az ismeretek a Balatont a Zala folyó útján érő oldott szervesanyag terhelés mennyiségéről és minőségéről, az oldott szerves(humin)anyagok minőségi átalakulásáról a tóban való tartózkodás során, szénforrásként való potenciális hasznosulásuk mértékéről, valamint szerepükről a tó vízalatti fényklímájának alakításában. E munka ezen kérdésekre keresett választ a célkitűzésben megfogalmazottak szerint.

1. Irodalmi összefoglaló

1.1. A huminanyagok képződése és általános jellemzése

A limnológiában is használatos nevezéktan szerint a huminanyagok (HS) elnevezés összefoglaló kategória, természetesen előforduló biológiai eredetű szerves vegyületek heterogén csoportjának megjelölésére szolgál, amelyeket általában úgy jellemeznek, hogy színük a sárgától a feketéig változhat, relatív molekulatömegük nagy (100-1000000 Dalton), és viszonylag nehezen bomlanak le (AIKEN *et al.*, 1985).

A huminanyagok (HS) pH-függő oldhatóságuk alapján három fő frakcióba sorolhatók:

1. humin (Hu): vízben semmilyen pH értéken nem oldódik.
2. huminsavak (HA): erősen savas pH tartományban (kisebb, mint 2) nem, de e fölött vízben oldódnak.
3. fulvosavak (FA): vízdékonyak minden pH értéken.

Mindhárom frakcióba tartozó vegyületek szerkezete hasonló, de molekulatömegük, elemi összetételük és funkciós csoportjaik eltérhetnek. A vízi fulvosavak molekulatömege tipikusan 800-1000, a huminsavaké 2000-3000 daltonra tehető, a huminok pedig e felettiek. Különböző vizekből származó HA és FA elemi összetétele hasonló ($C \cong 50\%$, $H \cong 4-5\%$, $O \cong 35-40\%$, $N \cong 0,5-1,5\%$, $P \cong 1\%$). Ez azt jelenti, hogy kizárólag az elemi összetétel vizsgálata nem nyújt elegendő információt az eredetről és a viselkedésről (STEINBERG & MÜNSTER, 1985).

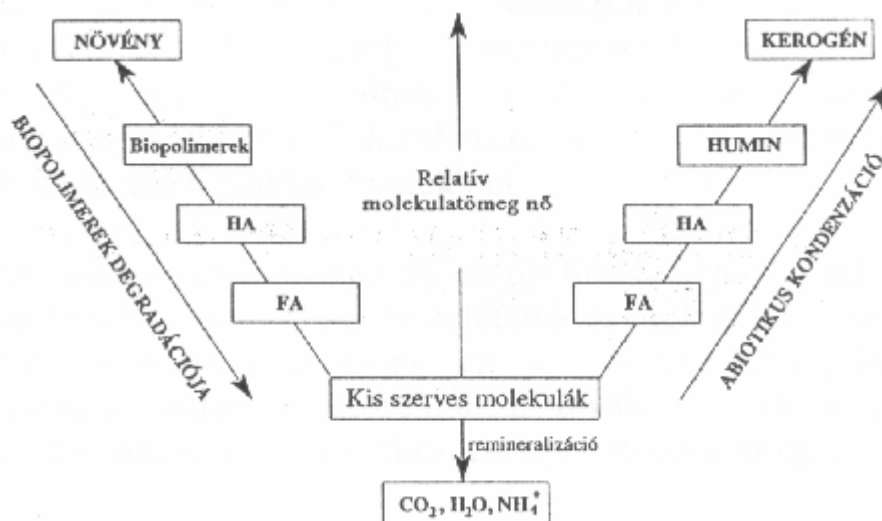
Bonyolult szerkezetük és metodológiai megközelíthetőségük miatt úgy is definiálják a huminanyagokat, mint oldható barna szervesanyagokat, amelyek természetes vizekből elválaszthatók különböző gyantákra (pl. Amberlite XAD) történő adszorbeálással (TIPPING &

COOKE, 1982). Mint már hangsúlyoztuk, e vegyületcsoport kémiaiilag nem egységes (véletlenszerű módon összekapcsolódó alifás és aromás monomerek igen eltérő és változó méretű molekulákat alkotnak), ezért kvantitatív elválasztásuk a többi frakciótól, valamint izolálásuk egyszerű analitikai módszerrel kivitelezhetetlen. Ehhez korábban precipitációs, ultrafiltrációs, vagy oldószeres extrakciós módszereket alkalmaztak (AIKEN *et al.*, 1985). A makroporózus gyanták (Amberlite XAD) oszlop kromatográfiás célra történő kifejlesztésével vált lehetővé a huminanyagok izolálása vízből kis nyomású folyadékkromatográfiával.

Felmerülő és vitatható érdekes probléma a nomenklatúra helyes használata, mi szerint eldöntendő mi is a „humic” szó magyar megfelelője. A probléma az eltérő fordításból ered, az angol „humic” szó magyar megfelelőjeként a „humin” és „humusz” esetlegesen használt (TOMBÁ CZ, 2002a). Nem okozna gondot a „humic” „humin” fordítása, ha a humuszanyagok egyik frakcióját, a talajok oldhatatlan szervesanyagát éppen nem így (humin) nevezné az angol szakirodalom. Továbbá a talajtan és talajkémia területén elfogadott és egységesen használt nevezéktan a következőképp értelmezi ezen kifejezéseket: „humic substances”- „humuszanyagok”, „humic acid”-„huminsav”, „fulvic acid”-„fulvosav”, „humin”-„humin”. Ez az elnevezés azonban szintén elgondolkodtató, mivel itt a „humic” szót csak egyik esetben fordítják „humusznak”, a másik esetben „huminnak”. A huminanyagok megnevezésénél a „humin” szót mint jelzőt használjuk a magyarban, maga a „humin” az oldhatatlan frakció esetén mint főnév szerepel. Ezen alapult a szerintünk következetes szóhasználat a továbbiakban a dolgozatban. Mivel a talajban döntő szerepe van a humusznak, teljesen egyértelmű hogy ott elfogadhatóbb ezen szóhasználat. Ugyanis az angol szakirodalomban külön definiált a „humus”, mely a talajok azon szerves része, mely barna vagy fekete színű, részben vagy teljesen lebomlott növényi és állati maradványokból áll, tápanyagforrás a növények számára és növeli a talaj vízmegtartó képességét. A „humus” (humusz) kifejezés nem azonos a „humic substances” (huminanyagok) kifejezéssel, bár gyakran használják szinonimként (Humic substances in soil, sediment, and water. Geochemistry, Isolation, and Characterization, 1985. Edited by GEORGE R. AIKEN, DIANE M. MCKNIGHT, ROBERT L. WERSHAW).

Általában egyetértés van abban, hogy a huminanyagok (HS) növényi maradványok lebomlásából keletkeznek, de a humifikáció folyamatának mechanizmusát illetően eltérő véleményekkel találkozhatunk (1. ábra). A humifikációt magyarázó hipotézisek alapvetően két teljesen ellentétes utat írnak le, úgy mint degradatív és kondenzációs út. A degradatív séma szerint a huminanyagok prekursorai a perzisztens növényi és mikrobiális biopolimerek. Ez esetben a degradáció során először humin képződik, majd ezt követik az oldékonyabb

huminsavak és végül a legoldékonyabb fulvosavak képviselik a huminanyagok leghumifikáltabb frakcióját. Az ezzel ellentétes hipotézis szerint, a humifikáció polikondenzációs folyamat, amely során az eredeti növényi biopolimerek először kis szerves molekulákká degradálódnak, amelyek később újra polimerizálódnak. Az e típusú humifikációs út szerint a leghumifikáltabb frakció az oldhatatlan humin.



1. ábra A humifikáció mechanizmusának lehetséges útvonalai (HEDGES, 1988 nyomán)

Sok esetben mind a kondenzáció, mind a degradáció együttesen felléphetnek, mivel a humifikáció egy dinamikus, nem élesen meghatározott egyirányú folyamat (HATCHER & SPIKER, 1988).

Az oldott huminanyagok eliminációs folyamatainak elvi megközelítései egységesebbek, két alapvetően fiziko-kémiai mechanizmust jelölnek meg, az adszorpciót és a napfény ultrabolya sugárzására bekövetkező fotokémiai bomlást. Ezek mellett a mikrobiális bomlás különös jelentőséggel bír.

Az oldott szerves szén (DOC) hat frakcióra osztható: hidrofob savak, bázisok és töltés nélküli vegyületek, illetve hidrofíil savak, bázisok és töltés nélküli vegyületek. A huminanyagok adják a hidrofob savfrakció fő hányadát (LEENHEER, 1981; AIKEN *et al.*, 1985). A huminanyagok fő alkotóelemei az aromás gyűrűk, melyekben túlsúlyban vannak olyan funkciós csoportok, mint a karboxil és fenolos hidroxil csoportok. Az említett csoportok adják a huminanyagok savas jellegét és nagymértékben meghatározzák azok fémmegkötő képességét is. Ennél fogva a huminanyagok nagy molekulatömegű polielektrolitoknak tekinthetők. A polielektrolit huminanyagok komplexeket képezhetnek fémionokkal. A humintartalmú vizek savasodásával összefüggő egyik fő tulajdonság: a huminanyagoknak az

esszenciális elemek biológiai hozzáférhetőségére gyakorolt pH-függő hatása. Ezen túlmenően a savasodás kihat magukra a huminanyagokra, töltésükre ill. kémiai formájukra, megváltoztatva ezzel azok oldhatóságát és biológiai hozzáférhetőségét.

A huminanyagok sav-bázis kémiája alapján, a pH csökkenésével a disszociációfok csökken. Következésképpen a vízben való oldhatóság a savasodás mértékének megfelelően csökken. Mivel huminos vízben az oldott szerves szén döntő részét az oldott huminanyagok adják, a savasodás a DOC koncentráció csökkenéséhez vezet, mely tehát jórészt az oldott huminanyagok csökkenésének köszönhető. Így számos más emberi tényező, mint pl. az intenzív mezőgazdaság, bányászat és erdőirtás növelheti a szervesanyagok bekerülését a vizekbe, de a savasodás 'meghamisíthatja' ezek hatásait. Kismértékű vízoldhatóságuk és hidrofob jellegük a zsíroidhatóságot megnöveli (DE HAAN, 1992).

Az oldott szervesanyagok fluoreszcens tulajdonságúak. A molekula fluoreszcencia egy fotonemisszió alapul, mely foton akkor lép ki, mikor egy gerjesztett elektron gerjesztett párosítatlan állapotából párosítatlan alapállapotba kerül. A fluoreszcencia a molekula jellemző viselkedése, mely, mint összegzett jelenség, elsődlegesen a molekulák különböző szerkezeti elemeitől (fluoroforok) függ. Ennek következtében, a huminanyagok molekuláris heterogenitása biztosítja a fluoreszcens tulajdonságok alapján történő megkülönböztetést.

A Napból a természetes vizekbe jutó fotonok legtöbbje abszorbeálódik (KIRK, 1986), egy részük kolloidális szerves anyagokon, melyeket vízi humuszként ismerünk (JESSING, 1976). A terminológiában korábban a „sárga anyag” (= „Gelbstoff” KALLE, 1966; KIRK, 1976) kifejezést használták a vízi huminanyagokra, amikor inkább az optikai és nem a kémiai természetüket vizsgálták elsődlegesen. Ez utal arra, hogy a huminanyagok sárgásbarna színűek a vízben, ami annak köszönhető, hogy nagy koncentrációban erősen abszorbeálják az alacsonyabb hullámhosszú kék fényt.

A vízi huminanyagok random polimerek, melyek aromás és alifás prekursorokból álló kromoforokat tartalmaznak. Az abszorpciós spektrum folytonosságának hiánya összefüggésbe hozható a véletlenszerű kémiai szerkezettel. Sok esetben az UV-VIS spektroszkópia értékes eszköz lehet diszkrét szerves molekulák kromofor csoportjainak azonosítására, de kismértékben használható a huminanyagok viselkedésének tanulmányozására és egyáltalán nem használható direkt funkciós csoport meghatározásra (MAC CARTHY & RICE, 1985). A huminanyagok abszorpciós spektruma általában exponenciális függvénnyel modellezhető (BRICAUD *et al.*, 1981). Azaz a huminanyagok UV-VIS spektruma úgy jellemezhető, hogy a nagyobb hullámhosszak felé először hirtelen majd fokozatosan csökken az abszorptivitás.

A víz színének mérése optikai tulajdonságán alapul. Mivel a vízi huminanyagok direkt vizsgálata nehezen végezhető, a limnológusok és oceanográfusok olyan mérhető tulajdonságokat vizsgálnak, mint a szín. A szín a vízminták vizuális összehasonlításán alapul standard színoldatokkal. Számos színskálát szerkesztettek a tavak vizeinek empirikus összehasonlítására a lebegő szuszpendált részek eltávolítása után. Európában a metil narancs, a Forel-Ule módszert használták (THIENEMANN, 1925). Az USA-ban a Hazen módszer az alkalmazott (Pt-Co standard oldatok használata a Pt-szín megfeleltetéséhez), ami most a legelterjedtebb limnológiai standard. Nagyon tiszta, áttetsző víz esetén az érték < 5 Pt egység, és nagyon színes mocsárvíz esetén 300 (WETZEL, 1983).

Az elmúlt két évtizedben sok kutatás irányult a szín spektrofotometriás meghatározására. Ennél a módszernél a fényenergia abszorbanciáját mérjük egy vagy több hullámhossznál az UV-közelitől a látható fény spektrumáig. A leggyakrabban használt a 440 nm-es hullámhossz (KIRK, 1976). A minták abszorbanciája átszámítható (mg Pt l⁻¹) színegységre - mely Pt-Co standard oldatok leolvasott spektrofotometriás görbéiből származik - egyszerű abszorbancia méréssel és az abszorpciós koefficiens (g m⁻¹) alapján (KIRK, 1986).

CUTHBERT & DEL GIORGIO (1992) javasoltak egy standard spektrofotometriás módszert édesvizek színmérésére. E szerint a fényabszorbanciát 440 nm-en mérik és az általuk létrehozott egyenlet alapján az abszorpciós koefficiens 440 nm-nél (g₄₄₀) standard Pt egységgé számítható át.

Az alább megadott egyenlet 10 cm-es kuvetta hosszúságra érvényes.

$$\text{Szín (Pt, mg l}^{-1}\text{)} = 18,216 \text{ g}_{440} - 0,209$$

Ideális esetben a színegység az anyagok mennyiségi meghatározására is használható, amikor a színegység növekedése valós értékelését adja a színes vegyületek koncentráció növekedésének. Az oldott szerves szén (DOC) jól korrelál a víz színével és megfelelően magyarázható a Pt-egységgel összefüggésben is. Bár a DOC különböző C összetevőkből áll, ezek közül számos nem huminanyag, amely nem vesz részt a víz színének a alakításában. Általában a Pt-szín túlértékeli a huminszerű összetevők mennyiségét a vízben és akár nagyságrenddel meghaladják a teljes DOC mennyiségét (RASMUSSEN *et al.*, 1989).

1.2. A huminanyagok ökológiai szerepe

1.2.1. Fotolízis során képződött termékek szerepe

A Nap UV sugárzása (UVR, 280-400 nm) mindent átható és potenciálisan károsító hatással bír mind a szárazföldi, mind a vízi ökoszisztémákra. A sztratoszférikus ózon

csökkenése számottevően megemeli a nagyobb energiájú és potenciálisan pusztítóbb sugárzást (UV-B, 280-320 nm) a földfelszínen. Ezért az édesvízi ökoszisztémákra ható UV-sugárzás is nő, azonban évszakonként változó a Nap UV sugárzása. A napsugárzás okozta fotokémiai folyamatok, melyek fellépnek a felszíni vizekben, jelentős hatással vannak ezen vizek redox kémiaiájára.

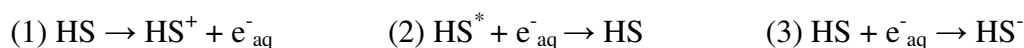
A huminanyagok számos fotokémiai reakcióban vehetnek részt és iniciátorai elsődleges és másodlagos fotokémiai reakcióknak. Elsődleges fotokémiai reakcióban energiaátvivő (fotoszenzitizáció), töltésátvivő és fény által katalizált egyesülési reakciókban vesznek részt (fotoinkorporáció).

A fotoszenzitizáció során indirekt fotolízis történik, a fény által gerjesztett huminanyagok átadják a gerjesztési energiát egy akceptor molekulának, amely amúgy nem képes abszorbeálni a gerjesztési sugárzást.



A folyamat fokozhatja olyan környezetben előforduló kemikáliák fotokémiai bomlását, melyek alacsony gerjesztési energiával bírnak, de nem abszorbeálják közvetlenül a napfényt.

A másik mód, ahogy a huminanyagok reagálhatnak más környezeti anyagokkal, a fény által indukált töltésátvitel. A besugárzásnak kitett huminanyagokat tartalmazó rendszerben, mint reaktív kation képződik, amikor szolvatált elektron keletkezik (1). A szolvatált elektron visszakapcsolódhat töltéssel nem rendelkező molekulát képezve a gerjesztett állapotú huminanyag molekulához (2), vagy reagálhat egy másikkal reaktív huminanyag aniont létrehozva (3).



A huminanyagok elsődleges fotokémiai reakcióinak harmadik típusa a fotoinkorporáció, amikor is környezeti reakcióképes anyagok közvetlenül kapcsolódnak a huminanyagok kovalens struktúrájába (COOPER *et al.*, 1989). Legtöbb esetben a másodlagos fotokémiai reakciókban keletkező átmeneti termékeknek (fotooxidánsoknak) reaktív tulajdonságaik vannak. Ilyen reaktánsok a párosítatlan oxigén $^1\text{O}_2$, peroxi gyökök $\text{RO}_2^\cdot$, hidroxil gyökök $\text{HO}^\cdot$, szuperoxid $\text{O}_2^\cdot$ és más azonosítatlan redoxi gyökök, beleértve a gerjesztett és gyök állapotú szerves huminanyagokat (COOPER *et al.*, 1989). A sebességi állandó és felezési idő adatokból arra lehet következtetni, hogy a párosítatlan oxigén, a szolvatált elektron, sőt a hidroxil gyökök is fontos szerepet játszanak a vízi rendszerek fotikus zónájának reakcióiban (FRIMMEL, 1994).

Az UV-sugárzásnak kitett huminos vizekben lévő algák növekedését GJESSING & KÄLLQVIST (1991) tanulmányozták. Kimutatták, hogy az UV-sugárzás megváltoztatja a huminos víz kémiai összetételét és az UV-val megvilágított huminos víz gátolja pl. a *Selenastrum capricornutum* szaporodását. A gátlás növekedett az UV besugárzás dózisának emelésével. Az algicid hatás csak több hét múlva szűnt meg. Az UV-sugárzásnak kitett huminos vízben észlelt hatások magyarázhatók a huminanyagok foton iniciált kölcsönhatásaival, melyek olyan oxidáló ágensek képződését eredményezik, mint pl. a hidroxil gyökök.

A humin- és fulvosavak erősen abszorbeálják az UV fényt, bár a Földre érkező napsugárzás 280 nm alatti része gyakorlatilag elhanyagolható. A huminos víz felső rétegében így a rövid hullámhosszú sugarak abszorbeálódnak. Az elnyelt UV-sugárzás előidézhet fluoreszcenciát, fotolízist, kötések létrejöttének és felhasadásának egyensúlyát a vízi huminanyagok és oldott komponensek között, ill. számos reaktív komponens létrejöttét, mint pl. párosítatlan oxigén, H_2O_2 , és szerves gyökök. A vízi huminanyagok UV-sugárzás hatására kialakult reaktív termékei befolyásolhatnak más oldott elemeket és reagálhatnak is velük. Ezért az alacsony redoxpotenciálú komponensek fotooxidálódhatnak. Így a toxikus anyagok inaktiválódhatnak. Az ilyen jelenségek azt sejtetik, hogy a vízi huminanyagok pufferként játszanak szerepet, semlegesítve az élő szervezetekre káros elemeket a fény által előidézett redox reakciók útján, ugyanakkor e közvetett úton káros hatásuk lehetnek az élő szervezetekre. E folyamatok a vizekben még nem kellőképpen tisztázottak (DE HAAN, 1992).

A huminanyagok molekulaméretének az UV fényen történő bomlás során két szempontból is jelentősége van, az egyik a közepes molekulaméret változása a folyamat során, a másik az összefüggés magával az UV fény hatására bekövetkező bonthatósággal. Habár a fotokémiai mineralizáció kb. 10-17%-a a teljes mineralizációnak (VÄHÄTALO, 2000), elősegíti a polimerek labilisabb komponensekre való hasadását és stimulálhatja a DOM bakteriális degradációját (LINDELL *et al.*, 1995; BUSHAW *et al.*, 1996). A fotolízis során a huminanyagok közepes molekulamérete fokozatosan csökken. A nagyobb molekulaméretű frakció UV-reaktivitása a legnagyobb, míg a közepes méretfrakció rezisztensebb a fotolízissel szemben.

Nagy a valószínűsége, hogy az UV fény hatására bekövetkező bomlás előfeltétele a huminanyagok további mikrobiális dekompozíciójának, mivel a baktériumok számára könnyebben hozzáférhetők a fotolitikus humintermékek. Bonyolítja azonban a helyzetet a fentebb már említett huminanyagok fotolízisének kísérő jelensége, az oxigéntartalmú toxikus

szabad gyökök képződése, ami ugyanakkor gátolhatja a baktériumok aktivitását (SALONEN & LEHTOVAARA, 1992).

Az UV-sugárzásnak egyébként két alapvető hatása lehet a vízi huminanyagokra. Az egyik az UV-sugárzás közvetlen degradációs hatása, amely a huminanyagokat méginkább fogékonyá teszi a mikrobiális bontásra. Ezen felül a fotolízis során egyszerű és könnyen lebomló molekula fragmentek keletkezhetnek, amelyek stimulálhatják a vízi huminanyagok kometabolizmusát. A sötét színű víz világosodása UV-sugárzás hatására közismert. Az azonban már kevésbé tudott, hogy mi történik a molekulákkal eközben. STEINBERG és MÜNSTER (1985) a huminanyagok UV-fotooxidációját vizsgálták, és arra a következtetésre jutottak, hogy a fehéredés oka a nagy molekulájú humin komplexek kisebb molekulákká alakulása oxidáció útján. A kisebb egységek hajlamosabbak a biodegradációra, mint az eredeti színes komplexek. Következésképpen a megnövekedett UV-sugárzás intenzitása fokozhatja vízi huminanyagok átalakulását (KIEBER *et al.*, 1989). A másik, az UV-sugárzás indirekt hatása, mely befolyásolja vízi huminanyagokból származó biológiailag fontos anyagok kibocsátását és megkötését (FRANCKO, 1990).

1.2.2. Komplexképzés, kelátképzés, adszorpció, precipitáció

Tavakban a huminanyagok és más anyagok között felléphetnek ún. ökofiziológiai kölcsönhatások. A huminanyagok adszorbeálódhatnak lebegő részecskék felületén és karbonát vagy oxi-hidroxid fém csapadékokhoz kötődhetnek. Az adszorpció szabályozhatja a nagy molekulatömegű szerves összetevők eltávolítását a vízoszlopból, főleg a nagy mennyiségű szervesetlen részecskét tartalmazó tavakban (GLOOR *et al.*, 1981). Az adszorpció szuszpendált részecskék és karbonátok felületén történhet, vagy a huminanyagok távozhatnak a víztestből fém-oxi-hidroxid csapadékok útján. Az adszorpció folyamatát vizsgálva GLOOR *et al.* (1981) arra a következtetésre jutottak, hogy a nagyobb molekulatömegű frakció (>500) adszorbeálódik elsőként a részecskék felületén, hozzájárulva így az oldott szervesanyagok közepes molekulatömegének csökkenéséhez.

Az oldott huminanyagok komplexeket képezhetnek, illetve szorbcióba léphetnek fő kationokkal, nyomelemekkel, hidrofób szennyezőkkel (pl. növényvédő szerek), megváltoztatva ezen anyagok biológiai hozzáférhetőségét és geokémiai körfolyamatait (STEINBERG & MÜNSTER, 1985). Ezen folyamatok annak tulajdoníthatók, hogy a huminanyagok nagy mennyiségben tartalmaznak oxigéntartalmú funkciós csoportokat, mint

pl. a savas (főként karboxil és fenolos) csoportokat, karbonil, hidroxil, metoxil és egyéb csoportokat, ezáltal képesek komplexet képezni fémionokkal (GARDEA-TORRESDEY *et al.*,1996). Mivel a huminanyagok különböző frakciói eltérő mennyiségben tartalmazzak oxigéntartalmú funkciós csoportokat, a fémek toxicitása és biológiai hozzáférhetősége a vízi környezetben a huminanyagok koncentrációja mellett a huminanyag frakció típusától is függ.

Kimutatták, hogy huminanyagok jelenlétében fokozódik a vasszorbó, mely ökológiai jelentősége az elsődleges termelő szervezetek számára a tápelem hozzáférhetőség szabályozása (OHLE, 1935, 1937).

A mérsékelt övi zónában a primer produkciót az oligotróf és a kevésbé eutróf tavakban gyakran a foszfor határozza meg. Ilyen körülmények között az extracelluláris eredetű foszfor megkötése és szabadon bocsátása jelentősséggel bír, és így módon a huminanyagok hatással lehetnek a foszfor körforgására. A huminanyagok talán legismertebb hatása a foszfor felvehetőségére a vas ion jelenlétében huminanyagok által megkötött ill. szabadon lévő foszfor (DE HAAN *et al.*,1990). Mivel általában a foszfor a limitáló tápelem, az algaszaporodás szempontjából a tavakban a lehetséges kémiai kapcsolat a foszfát és az oldott huminanyagok között még jelentősebb az algaszaporodás szabályozásában, mint a Fe-komplex képzés. Alacsony pH és alacsony redox potenciálú körülmények esetén az oldott huminanyagok Fe jelenlétében ortofoszfáthoz kapcsolódhatnak és így az hozzáférhetetlen lesz a fitoplankton számára (OHLE, 1935, 1937; STEVENS & STEWART, 1982).

A huminanyagok és a P közötti kölcsönhatások táplálkozási jelentőségét mikroorganizmusoknál STEWART & WETZEL (1982) a szén asszimilációra és az alkalikus foszfatáz aktivitásra történő hatás alapján is kimutatták. A huminanyagok jelenlétére válaszul növekvő alkalikus foszfatáz aktivitást tapasztaltak. A jelenség magyarázatára két hipotézist állítottak fel:

1. A huminanyagok elkülöníthetik a szerves foszfor tartalmú molekulákat, így a foszfát csak enzimatisz hidrolízis útján válik felvehetővé. Ha ez így van, akkor a mikroflóra szerves foszfor vegyület képzésének és kibocsátásának fokozatos csökkenését eredményezi a foszfát hozzáférhetőség csökkenése. A biotikus egyensúly akkor jöhet létre, ha az alkalikus foszfatáz aktivitás nő, ami lehetővé teszi, hogy több foszfor váljon hozzáférhetővé a mikroorganizmusok számára.
2. A huminanyagok a baktériumok és algák szaporodását egyaránt stimulálják. Így a két csoport közötti versengés a foszfátért egyik vagy mindkét csoportban az alkalikus foszfatáz aktivitás növekedését eredményezi.

A vízi huminanyagok hatnak a CaCO_3 csapadékképződésre és más csapadékképződési folyamatokra. Tavakban a huminanyagokkal összefüggő adszorpciós folyamatokban szuszpendált részecskék, karbonátok vagy fémoxi-hidroxidok jöhetnek elsősorban szóba. E folyamatokkal függ össze részben, hogy a huminanyagok gátolják a CaCO_3 és más precipitációs folyamatokat. Ismert, hogy keményvizű tavakban a CaCO_3 precipitációja elsősorban a nyári hónapokban, a hőmérséklet és a fitoplankton fotoszintetikus aktivitásának növekedésével nő (biogén mészkiválás). A huminanyagok precipitációs folyamatokat gátló hatása a fotolízis okozta huminanyagvesztéssel csökkenhet.

A huminanyagok amfifil és makromolekulás jellegük miatt kitüntetett affinitást mutatnak a szilárd felületekhez. Így természetes rendszerekben a velük együttlévő összes ásványi részecske felületén adszorbeálódnak, lényegileg megváltoztatva azok felületi töltéstulajdonságait és ennek következményeként a részecske-részecske kölcsönhatásokat (TOMBÁ CZ, 2002b). A vizes oldataikkal érintkező ásványi szilárd felületeken a huminanyag molekulák adszorbeálódnak, lényegesen megváltoztatják a vizekben szuszpendált ásványi részecskék felületi tulajdonságait és a részecske-részecske kölcsönhatásokat, a vizes szuszpenziók kolloid stabilitását; ezzel befolyásolják felszíni vizekben a lebegőanyagtartalmat, az üledékképződést, a talajok szerkezetét és erodálhatóságát, a kisebb ásványi részecskék mobilitását (TOMBÁ CZ, 2002a).

Tavakban a partikulált anyagokon adszorbeálódott huminanyagok szerves fém-komplexek képzésével nagyon hatékony szerepet játszhatnak a nyomfémek eltávolítása terén a vízoszlopból, ugyanakkor szignifikánsan megváltoztatják a fémek biológiai hozzáférhetőségét is (DAVIS & GLOOR, 1981). A huminanyagok kelátképzőként működhetnek és az esszenciális nyomelemeket megkötve azokat felvehetővé tehetik, vagy más nyomnyi mennyiségben jelenlévő fémeket, amelyek számos fitoplankton fajra toxikusak, inaktiválhatnak (MACKEY, 1984).

A huminanyagok komplexképzése a nyomfémekkel a vízi szervezetekre kétféle módon hathat: bizonyos fémek (pl. Cu) toxicitásának csökkentésével ill. bizonyos fémek (pl. Fe) hozzáférhetőségének növelésével. Azt, hogy huminanyagok jelenlétében a Fe felvétel nő, bizonyították, azonban ennek biokémiai mechanizmusát még nem tisztázták (PRAKASH *et al.*, 1973). Másrésről a huminanyag-fém komplexek gátolhatják is a biológiai aktivitást. Laboratóriumi vizsgálatok kimutatták, hogy a huminanyagok Cu-komplexei folyóvízben csökkentették a Cu toxicitását egysejtű algára, a *Monochrysis lutheri* -re (SUNDA & LEWIS, 1978). HONGVE *et al.* (1980) természetes fitoplankton populációkat vizsgálva azt találták,

hogy a mocsárvizek huminanyagainak általános fém detoxifikáló hatása nem volt szignifikáns a Cd esetében, de jelentős volt a Zn, Pb, Hg, Cu és e fémek keverékei esetén.

Mára már egyértelművé vált, hogy a huminanyagok elősegítik a nehézfémek és radioaktív izotópok szétszóródását a talajban, a felszíni és felszín alatti vizekben. A huminanyag makromolekulák térhálós szénváza mindig tartalmaz apoláris térrészeket (pl. alkil láncok, kondenzált aromás gyűrűk), amelyekhez apoláris szerves vegyületek tudnak kötődni és így megnövelik a vízben nem, vagy csak csekély mértékben oldódó, hidrofób szerves vegyületek (pl. növényvédőszer, olajos szennyezések) oldhatóságát a természetes vizes rendszerekben (TOMBÁCS, 2002a).

Ismert, hogy a huminanyagok a különböző fitoplankton csoportok növekedését stimulálják (PRAKASH *et al.*, 1973). CARLSON & GRANELL (1993) azt találták, hogy a tengeri huminanyagok serkentik a baktériumok, a fitoplankton, csillós egysejtűek szaporodását part menti vizekben és a huminanyagokba kötött N bizonyos mértékig hozzáférhető a fitoplankton biomassza képződés során. Következésképpen a humin-nitrogén potenciálisan jelentős nitrogén forrás lehet a fitoplankton számára.

A huminanyagok gátló hatását is megfigyelték algákon. Az oldott huminanyagok az algák fotoszintézisét gátolják (STEWART & WETZEL, 1982). Fehérje kötő képességű polifenol vegyületek és huminanyagok gátolhatják enzimek, közöttük az alkalikus foszfatáz aktivitását. A huminanyagok gátló hatását az alkalikus foszfatáz aktivitásra axenikus alga- és cianobaktérium tenyészetek szaporodását tanulmányozva (*Anabaena flos aquae*, *Microcystis aeruginosa*, *Selenastrum capricornutum*, *Scenedesmus brasiliensis*, *Nitzschia palea*) kísérletes úton vizsgálta KIM & WETZEL (1993). Az alkalikus foszfatáz tekintetében konzekvensen gátlást tapasztaltak, azonban huminanyagok vagy fokozták vagy gátolták az alga növekedést.

Ismert, hogy kis mennyiségű talajkivonat tápoldatba adagolásával számos édesvízi algafaj szaporodása elősegíthető. A talajkivonat szaporodást serkentő tulajdonsága főként a humin komponensek kelátképző tulajdonságaival magyarázható, mivel, mint már bemutattuk, növelik az esszenciális nyomnyi mennyiségű fémek hozzáférhetőségét, ugyanakkor csökkentik azok planktonikus algákra gyakorolt toxicitását. Édesvizekben a planktonikus algák huminanyagok jelenlétében megfigyelt fokozott szaporodása azt sugallja, hogy a kellemetlen kék-alga szaporodás eutróf tavakban összefüggésbe hozható az oldott huminanyagok jelenlétével (SHAPIRO, 1957).

A huminanyagok, mint biológiailag aktív anyagok működnek és kelátképző sajátosságaik révén hozzájárulnak az eutrofizációhoz (PRAKASH *et al.*, 1973). Az eutrofizáció

oka a vízi ökoszisztémákban általában a szerves tápelemek fokozott bevitele, különösen N és P, mely megnövekedett, illetve túlzott algaprodukciót eredményez. Bár az autotrof planktonikus algák szaporodása gyakran szoros összefüggést mutat a víz N és P koncentrációjával, közvetlen kapcsolat a trofitásfok és a vízben levő szerves tápelemek mennyisége között nem mindig mutatható ki. A 'biológiai kondicionáltság' fogalma magába foglalja a jelenlétét vagy hiányát a biológiailag aktív szerves anyagoknak, mint amilyenek a vitaminok, extracelluláris termékek, antibiotikumok, növekedési hormonok és kelátképzők, amelyek erőteljesen hatnak a vizek produktivására (DROOP, 1957).

1.2.3. Vízalatti fényklímára gyakorolt hatás

Mint fentebb már szó volt róla, a huminanyagok képesek megváltoztatni a vízalatti fényklímát az eufotikus zóna lecsökkentésével és szelektív fényabszorpcióval, következésképpen ílymódon is hatnak az algaprodukcióra (PRAKASH et al., 1973). A DOC humin frakciója fontos szerepet játszik a vízi ökoszisztémák működésében a fényenergia víztesten keresztül hatoló csökkentésével (KIRK, 1986). Az alacsony algaproduktivitás magas huminanyag tartalmú tavakban gyakran magyarázható a szelektív fényabszorpcióval, amelyet a vízoszlopban a sárga huminanyagok mennyiségének növekedése okoz, ami erősen lecsökkent eufotikus zónát és csökkent fotoszintézist eredményez (PRAKASH et al., 1975).

A fotoszintetikusan aktív sugárzás vertikális fénykioltási együtthatója a legjobb egyszerű paraméter a különböző vizek fényklímájának jellemzésére. A monokromatikus fény extinkciós koefficiense természetes vizekben felosztható parciális extinkciós koefficiensok sorozatára, amelyek mindegyike a közeg különböző komponenseinek felel meg. Annak ellenére, hogy az a feltételezés, hogy a fotoszintetikusan aktív sugárzás átlagos fénykioltási együtthatója ($K_{d(PAR)}$) ílymódon felosztható, csupán megközelítően igaz, mégis gyakran használt a limnológiai gyakorlatban és a következőképpen írható le (KIRK, 1986):

$$K_{d(PAR)} = K_v + K_h + K_l + K_a$$

ahol: K_v , K_h , K_l , K_a a tiszta vízre, az oldott huminanyagokra, a lebegőanyagokra és a planktonikus algákra jellemző parciális extinkciós koefficiens.

A tengerek és a mély tavak optikai jellegzetességei jobban ismertek, mint a sekély tavaké. Utóbbiak esetében összetevőik koncentrációja és a különböző fényabszorbeáló komponensek közötti viszony térben és időben nagyon dinamikusán változik. Ennek következtében a huminanyagok, a lebegőanyagok és a planktonikus algák hozzájárulása a vertikális extinkciós koefficiens értékhez rendszerint ismeretlen maradt. E kérdések

tisztázásához, sekély és mély tavakon valamint víztározókon, egyidejűleg mérték a teljes fotoszintetikusan aktív sugárzás, valamint a kék, zöld és a vörös fény extinkcióját, az oldott huminanyagok koncentrációját, a lebegőanyagok és az algák mennyiségét (V.-BALOGH *et al.*, 1999). A mérések a víztípusok meglehetősen széles skáláját fogták át az oligotróf, oldott szerves és lebegőanyagokban szegény alpesi tavaktól a hipertróf, huminanyagokban gazdag, lebegőanyagtól zavaros sekély állóvizekig.

A fotoszintetikusan aktív sugárzás (V.-BALOGH *et al.*, 1999) a-klorofill-specifikus K_d értéke ($0,018 \text{ m}^{-1}$) nem különbözik szignifikánsan az irodalmi adatok átlagától, természetesen ettől az átlagos értéktől jelentős eltéréseket lehet tapasztalni ($0,004\text{-}0,029 \text{ m}^{-1}$) elsősorban az ún. „package” hatás következtében (KIRK, 1986; KRAUSE-JENSEN & SAND-JENSEN, 1998). Számos kísérlet történt emellett a lebegőanyagok és az oldott színes vegyületek parciális extinkciós koefficiensének meghatározására (KIRK & TYLER, 1986; CRISTOFOR *et al.*, 1994, TILZER *et al.*, 1995), ennek ellenére nem voltak irodalmi közlések az oldott huminanyagok jellemzésére a limnológiában leggyakrabban használt Pt-szín és a K_d között, V.-BALOGH *et al.*, (1999) által közölt egyenletek viszont tartalmazzák ezeket az értékeket.

$$K_d (\text{PAR}) = 0,195 \pm 0,022 + 0,018 \pm 0,005 \text{ Pt} + 0,018 \pm 0,003 \text{ Chl} + 0,076 \pm 0,006 \text{ SS} \\ (r^2 = 0,897 \text{ n} = 59)$$

$$K_d (\text{kék}) = 0,187 \pm 0,032 + 0,052 \pm 0,011 \text{ Pt} + 0,047 \pm 0,006 \text{ Chl} + 0,105 \pm 0,010 \text{ SS} \\ (r^2 = 0,887 \text{ n} = 59)$$

$$K_d (\text{zöld}) = 0,161 \pm 0,021 + 0,024 \pm 0,005 \text{ Pt} + 0,019 \pm 0,003 \text{ Chl} + 0,072 \pm 0,006 \text{ SS} \\ (r^2 = 0,879 \text{ n} = 59)$$

$$K_d (\text{vörös}) = 0,392 \pm 0,041 + 0,012 \pm 0,005 \text{ Pt} + 0,019 \pm 0,003 \text{ Chl} + 0,065 \pm 0,006 \text{ SS} \\ (r^2 = 0,843 \text{ n} = 59)$$

Ahol: K_d = vertikális extinkciós koefficiens ($\ln \text{ m}^{-1}$)

Pt = a víz huminanyagok által okozott színe (mg Pt l^{-1})

Chl = klorofill-a koncentráció ($\mu\text{g l}^{-1}$)

SS = alganélküli lebegőanyag koncentráció (mg l^{-1})

A közölt modell lehetőséget nyújt a K_d érték mérés nélküli biztonságos becslésére egyszerű paraméterek laboratóriumi mérése alapján. Az adatok elemzésével megállapítható volt, hogy a kék, a zöld és a vörös fény extinkciója szorosan és szignifikánsan korrelál a fotoszintetikusan aktív sugárzásával, de az egyenesek meredeksége eltér.

A fentiek alapján a vizsgált tavakat három jól elkülönülő természetes csoportba sorolták:

1. $K_d (\text{PAR}) = 0,17\text{-}0,4 (\ln \text{ m}^{-1})$
2. $K_d (\text{PAR}) = 0,41\text{-}2,0 (\ln \text{ m}^{-1})$

$$3. K_d (PAR) = > 2,0 (\ln m^{-1})$$

Ez a felosztás megegyezik TALLING (1971) osztályozásával, aki brit tavak hasonló csoportjait különítette el, és azt találta, hogy azok az oligo-, mezo- és eutróf kategóriával esnek egybe. Ez nem így van hazai sekély tavainkban, mert különösen kisebb produktivitású vizeinkben a trofikus státusz és a K_d között nincs szignifikáns kapcsolat az esetenként észlelt magas huminanyag és/vagy lebegőanyag koncentráció miatt.

Az első csoport képviseli a legtisztább vizeket, pl. alpesi tavak, viszont nincs egy hazai természetes víz sem, amelyet ide lehetne sorolni. Ezekben a vizekben a zöld fény hatol a legmélyebbre, ezt a kék, majd a vörös követi. A gyékényesi kavicsbánya tó ennek a kategóriának a felső határához tartozik. A második kategóriába is nagyon kevés hazai tó sorolható (Balaton Keleti-medencéje, mecseki tározók), ezekben is a zöld a legpenetránsabb fény, de azt a vörös követi, és a kék a legkisebb áthatolóképességű. A hazai vizek túlnyomó többsége a harmadik kategóriába került, minden eutróf, huminanyagban és lebegőanyagban gazdag vizünk ide tartozik, itt a vörös az uralkodó fény („vörös eltolódás”). A természetes vizeknek van egy, az előbbieknél tisztább, de nálunk nem észlelt negyedik természetes csoportja is, ahol a K_d 0,1-nél kisebb. Ezekben a jellemzően oligotróf tengervizekben a kék fény hatol a legmélyebbre.

Az UV sugárzás extinkciója vízi környezetben leginkább a DOC koncentráció függvénye (SCULLY & LEAN, 1994; MORRIS *et al.*, 1995; GRANÉLI *et al.*, 1996; LEAN, 1998). Az alacsony DOC koncentrációjú vizek méginkább kitettek az erős UV-B sugárzásnak, mely a sztratoszférikus ózon csökkenésnek köszönhető. Kimutatták, hogy hasonló DOC koncentráció mellett az UV sugárzás lehatolása a víztestbe édesvizek és sós vizek esetén nagyon különbözik, sós vizekben az UV sugárzás sokkal mélyebbre képes lehatolni a vízoszlopban (ARTS *et al.*, 2000). Tiszta vízű, alpesi tavakat vizsgálva az extinkciós koefficiens értéke (K_d) 320 nm-en 0,17-2,5 m^{-1} közé esett, átlagosan 0,55 m^{-1} -nek adódott (LAURION *et al.*, 2000). Az UV sugárzás extinkciója különböző hullámhosszokon eltérő, 320 nm-en és 340 nm-en kisebb mint 305 nm-en (SOMMARUGA & PSENNER, 1997). Elmondható, hogy az UV sugárzás extinkciója alpesi tavaknál kevésbé függ a DOC koncentrációtól, sokkal inkább annak összetételétől, a kromofor szerves anyagok mennyiségétől. Az UV transzmissziója széles határok között mozog a különböző tavak esetén, az UV sugárzás lehatolhat akár a tó teljes mélységéig is (KIRK *et al.*, 1994; SCULLY & LEAN, 1994).

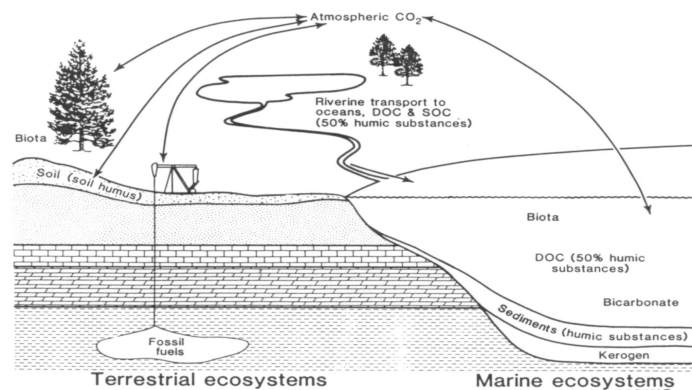
A már ismert K_d értékek alapján könnyen számítható a különböző vízterekben az un. 1%-os mélység ($z_{1\%}$), az a vízmélység, ahova a beeső fény 1%-a még lejut. Az UV-B lehatolása nagyon huminos víz esetén csupán néhány centiméter (KIRK, 1994), míg óceánok

esetén tíz méter körüli is lehet (KIRK, 1994). Az UV-A sugárzás $z_{1\%}$ -a nagyon tiszta vizek esetén egy méter fölötti is lehet, míg huminos vizek esetén maximum 25 cm (HUOVINEN *et al.*, 2000). Huminos vizek esetén az UV sugárzás extinkcióját a DOC koncentrációja jelentősen meghatározza (KIRK, 1994, SCULLY & LEAN, 1994), míg óceánok esetében (SMITH & BAKER, 1979), valamint tiszta vizű tavaknál alacsony DOC koncentráció mellett a fitoplankton mennyisége lehet szignifikáns hatással az UV sugárzás extinkciójára (SOMMARUGA & PSENNER, 1997).

1.2.4. Mikrobiális hasznosíthatóság, szénforgalomban betöltött szerep

A huminanyagok jelentős szereppel bírnak a globális szén ciklusban mivel „tárolói” mind a talajok mind az óceánok szerves szénének (WOODWELL *et al.*, 1978). Tavakban a DOC készletet túlnyomóan az oldott huminanyagok (a DOC 50%-80%-a) adják. Különböző tavakból származó mintákban a huminanyagok koncentrációja, összetétele és molekulamérete nagyban eltérhet. Az édesvízi DOC származhat különböző allochton (pl. szárazföldi és vízínövények a vízgyűjtőn) és autochton (pl. algaeredet) geokémiai forrásokból. Vízi környezetben a DOC koncentráció mennyisége $<5 \text{ mg l}^{-1}$ -től (tengerek) 30 mg l^{-1} -ig változhat (színes vizű tavak), mocsaraknál több mint 60 mg l^{-1} is lehet (KORTELAINE, 1999). A huminanyagok összetett szerepe a geokémiai és ökológiai folyamatokban a szén ciklus részeként is felfogható (2. ábra).

Átlátszó tavakban a széninput jelentősebb módja az autochton produkció (és a humifikációs folyamatok), míg folyókban és mocsarakban az allochton huminanyagok az uralkodóak. A Zala folyó, mint a Balaton legjelentősebb befolyója, a Balatont érő allochton szervesanyag terhelés fő forrása, meg kell azonban jegyeznünk, hogy a Balaton allochton szerves(humin)anyag terhelése szempontjából a déli berekvizes területek sem elhanyagolhatók.



2. ábra A huminanyagok jelentősége a globális szén ciklusban (AIKEN *et al.*, 1985)

Halmazállapotuk szerint két fő frakcióra osztható az összes szerves szén (TOC): oldott szerves anyagok (DOM) és partikulált (élő és holt) szerves anyagok (POM). A partikulált szén élő részét a planktonszervezetek, főleg algák adják, a szerves törmelékek (detritusz) pedig az élettelen szerves szén képviselik. A legtöbb tavi ökoszisztémában a partikulált szerves szén mennyiségének jóval nagyobb hányada detritusz, mint az élő szervezetekben kötött szerves szén.

Mikrobiális hasznosíthatósága alapján a DOM következőképp csoportosítható: biológiailag könnyen hozzáférhető (LDOM), valamint nehezen lebomló, un. „refraktori” oldott szervesanyagok (RDOM). Tavakból, folyókból valamint tengerekből származó adatok alapján a DOC-nek átlagosan 17%-a labilis, a baktériumok számára könnyen hozzáférhető szerves szén frakció (SØNDERGAARD & MIDDELBOE, 1995). Az LDOM döntően kis molekulatömegű komponensekből épül fel, mint pl. oldott szabad aminosavakból, szénhidrátokból, zsírsavakból, vitaminokból, nukleotidokból, pigmentekből és szteroidokból (MÜNSTER *et al.*, 1999). A vízoszlopban és az üledékben egyaránt a baktériumok azok, melyek döntően meghatározzák a DOC degradációját és mineralizációját, szignifikánsan befolyásolhatják a vízi környezetben a DOC alakulását (CHRÓST, 1990). Végül a vízi környezetben végbemenő mineralizáció szignifikánsan befolyásolhatja a szén-dioxid atmoszférába kerülését (COLE *et al.* 1994, DEL GIORGIO & DUARTE, 2002).

A DOM-ot a baktériumok részben energiaforrásként használják, másrészt sejtükbe építik be. Korábban fő energiaforrásnak az autochton keletkező, labilis szerves anyagokat gondolták a baktériumok számára (COLE *et al.*, 1982). Fény derült azonban arra, hogy a relatíve ellenálló, allochton eredetű (humin)szerves anyagok is fontos energia és szén források

a baktériumok számára (TRANVIK, 1988; MORAN & HODSON, 1990). Következésképpen a biológiailag degradálható oldott szervesanyagok közül a huminanyagok sokkal fontosabb szerepet játszanak, mint azt korábban vélték (MEYER *et al.* 1987; AMON & BENNER 1996, VOLK *et al.* 1997).

A szerves tápanyagok hozzáadása stimulálhatja a mikrobiális aktivitást és a DOM biológiai hozzáférhetőségét a bakterioplankton számára (SMITH & PRAIRIE, 2004). A N és P koncentrációja huminanyagokban gazdag tavak esetén a C-hez képest alacsony. Ez arra utal, hogy a N és P tartalom limitálhatja a heterotrof és autotrof szervezetek növekedését egyaránt (SALONEN & LEHTOVAARA 1992, ARVOLA *et al.* 1999). Számos laborkísérlet alapján megállapítható, hogy a szerves szén bakteriális hozzáférhetőségét a DOM szén és nitrogén aránya határozza meg (GOLDMAN *et al.* 1987, TOURATIER *et al.* 1999, HUNT *et al.* 2000). A foszforhiány a fitoplankton szaporodását gátolja számos oligotrof tóban (SCHINDLER, 1977), de a bakteriális növekedést is befolyásolja (TOOLAN *et al.*, 1991; LE *et al.*, 1994; JANSSON *et al.*, 1996; CARLSON & CARON 2001).

1.3. A Balatonnal kapcsolatos kutatási előzmények a szerves(humin)anyagok terén

A planktonikus algák tömeges elszaporodása okozta a Balatonban a 70-es években megfigyelt nagymértékű vízminőség romlást. A fitoplankton fotoszintézisének rendszeres mérése 1972-ben kezdődött a tóban, amelynek eredményei az algák mennyiségi változásaival együtt nyilvánvalóvá tették a tó nyugati területének jelentős mértékű eutrofizálódását. E kutatások igazolták, hogy a Balaton vízminőségének védelme, illetve javítása a tavat érő foszforterhelés csökkentésével valósítható meg (HERODEK, 1979). Mivel a külső foszforterhelés közel felét a Zala folyó szállítja, kézenfekvő megoldást jelentett az előtározó funkciójú Kis-Balaton Vízvédelmi Rendszer megépítése. Ismert, hogy a 18 km² vízfelületű első ütem (Hídvégi tó, felső tározó) 1985. óta üzemel, a második ütem (Fenéki tó, alsó tározó) tervezett 51 km² területéből 16 km²-t már 1992. novemberében elárasztottak. Ezután a Kis-Balatonból kifolyó víz barna színe több mint nagyságrendnyit mélyült, és meleg nyári hónapokban a Pt-skála felső, 300 mg l⁻¹-es értékét is meghaladta (V.-BALOGH & VÖRÖS, 1996). Ezek a barnás színű anyagok oldott formában vannak jelen a vízben, következésképpen a Keszthelyi-medence külső szénterhelésének 90%-át tette ki az oldott szerves C-terhelés 1996-ban (VÖRÖS & V.-BALOGH, 1998). A Keszthelyi-medencében a Zala

folyó vízhozamától függő mértékben a barna szín (kivétel aszályos időszak) folyamatosan nyomonkövethető.

A Kis-Balaton alsó tározó egész területén, de különösen a zárt nádasállományokban a fitoplankton termelését többszörösen (akár két nagyságrenddel) meghaladó bakteriális produkció háttérében a jelentős autochton huminanyag terhelés áll, amelyek jelentős része feltehetően a nádnövények szervesanyagának humifikációjából származik (V.-BALOGH & VÖRÖS, 1997). V.-BALOGH *et al.* (1997) eredményei jól demonstrálták, hogy a Kis-Balaton felső tározón és az alsó tározó felső nyíltvízes területén a bakterioplankton számára a döntő szénforrást az algák jelentik, majd az alsó tározó kifolyásánál szinte kizárólagossá válnak a huminanyagok. A Balaton Keszthelyi-medencéjében, ahol a Kis-Balaton humin terhelése érvényesül, a bakterioplankton szintén hasznosítja a huminanyagokat, míg a Siófoki-medencében a szinte kizárólagos forrást az algák jelentik (V.-BALOGH *et al.*, 1997).

A Kis-Balaton alsó tározó elárasztása után tehát, 1993-ban a megelőző Zala szakaszhoz képest az oldott szervesanyagok barna színben kifejezett átlagos (hét hónap) koncentrációja a felső tározóban kétszeresére, míg az alsóban nagyságrenddel nőtt (V.-BALOGH & VÖRÖS, 1996). Ekkor úgy gondolták, hogy a barna színért felelős huminanyagok forrása elsősorban a tározó tőzeges láptalaja, mely néhány év alatt kimerül. A kezdeti színcsökkenés azonban 1996-ban megtorpant, és a víz színe a Zala folyó torkolatában változatlanul, különösen nyáron sötétbarna (V.-BALOGH, 1997). Felvetődött annak lehetősége, hogy e tározó szemianaerob körülményei mellett huminanyagok nemcsak a talaj „hajdanvolt” növényeiből származnak, hanem az ott elpusztult nádnövényekből frissen is létrejöhetnek, biztosítva így módon azoknak a Balaton Keszthelyi-medencéjébe történő folyamatos továbbítását. V.-BALOGH *et al.* (1999) kimutatták, hogy miközben a nádnövény bomlik, a környező vizes közeg barna színű szerves vegyületekkel, vagyis huminanyagokkal dúsul. Ezen anyagok közelítően 50%-a szén, így mennyiségük változása a DOC koncentrációjával nyomon követhető. V.-BALOGH *et al.* (1999) eredményei is alátámasztották azon megfigyelést, hogy az anaerobia gátolja a növények dekompozícióját, bár a DOC képződése nagyobb mértékű volt anaerob, míg a színes(szerves)anyagoké aerob viszonyok között. V.-BALOGH *et al.* (1999) eredményei arra utaltak, hogy a Kis-Balaton alsó tározójában az avas nád degradációjával folyamatosan képződnek huminanyagok, így a Balaton Keszthelyi-medencéjét érő huminanyag készlet „pool” kimerülése a Kis-Balaton tározók további működése esetén nem várható.

V.-BALOGH & VÖRÖS (1999) kimutatták, hogy míg a Kis-Balaton előtti Zala szakaszon a huminanyagok részesedése 40% körüli, addig a Kis-Balaton alsó tározó

kifolyásánál részesedésük döntővé válik (75%), mely esetenként a Keszthelyi-medencében alig csökken. Ezek az eredmények arra utaltak, hogy a Balaton vízminőségének alakításában az oldott szervesanyagok(huminanyagok) jelentősége felértékelődött. Fény derül arra, hogy a Balaton Keszthelyi-medencéjében az algák, mint alapvető vízminőség meghatározó tényező helyébe a huminanyagok léptek (V.-BALOGH & VÖRÖS, 1995, V.-BALOGH, 1999; V.-BALOGH *et al.*, 1999).

Az oldott szerves (döntően humin) anyagok fotolízise (UV sugárzás) során H_2O_2 , valamint negatív töltésű ion, a szuperoxid (O_2^-) és más reaktív oxigéntartalmú köztes termékek képződnek. Felszíni vizekben a H_2O_2 *in situ* képződése a szuperoxid diszproporciójának következménye. V.-BALOGH (2002) a H_2O_2 mérés módszerét alkalmazva ismereteket szerzett elsősorban a Balaton, és néhány balatoni befolyó H_2O_2 koncentrációjáról, valamint összefüggést keresett a H_2O_2 képződés mértéke, valamint az oldott szerves szén koncentráció és az UV sugárzás intenzitása között. A Balatonra, valamint a Zala torkolatra is azt kapta, hogy a DOC, a Pt-szín és a fulvosavak koncentrációjának növekedésével a H_2O_2 koncentráció is nő. A balatoni vizekkel végzett kísérletek is igazolták, hogy a H_2O_2 képződés az ultraibolya sugárzás következménye. A keletkezett H_2O_2 koncentráció pedig függ a sugárzás időtartalmától valamint az oldott szervesanyagok mennyiségétől és minőségétől.

Hiányosak voltak azonban az ismeretek a Balatont a Zala folyó útján érő oldott szervesanyag terhelés mennyiségéről és minőségéről, az oldott szerves(humin)anyagok minőségi átalakulásáról a tóban való tartózkodás során, szénforrásként való potenciális hasznosulásuk mértékéről, valamint szerepükről a tó vízalatti fényklímájának alakításában.

Így kapcsolódtam az MTA Balatoni Limnológiai Kutatóintézetben 1993-ban megkezdett, a Hidrobotanika Osztályon jelenleg is folyó kutatásokhoz (V.-BALOGH és munkatársai) melyek a Balaton kutatás oldott szerves(humin)anyagok területét ölelik fel. Ezen előzmények alapján az ismeretek bővítéséhez kutatásainkhoz a következőkben részletezett célokat tűztük ki.

2. Célkitűzés

1. A Balatont a Zala folyó útján érő oldott szervesanyag terhelés humintermészetének meghatározása változó hidrometeorológiai (vízhozam és hőmérséklet) körülmények között.
2. Az oldott szerves(humin)anyagok koncentrációjának, minőségi átalakulásának vizsgálata a Balaton hossz tengelye mentén.
3. Az oldott szerves(humin)anyagok minőségi változásának laboratóriumi vizsgálata bakteriális és fotolitikus (UV-sugárzás) bontás hatására a Zala folyó torkolatából vett vízzel.
4. Az oldott szerves(humin)anyagok biológiai hozzáférhetőségének laboratóriumi vizsgálata a Zala folyó torkolatában, valamint a Balaton Keszthelyi- és Siófoki-medencéjében vett vízben, összefüggésben a szervesanyagok minőségével.
5. Az oldott szerves(humin)anyagok hozzájárulásának vizsgálata a vízalatti fotoszintetikusan aktív sugárzás (PAR), de különös tekintettel az ultraibolya (UV-A és UV-B) sugárzás extinkciójához az egyéb befolyásoló tényezőkkel - fitoplankton (klorofill-a), barna szín (Pt-egység) és lebegőanyagok - összevetve.

3. Anyag és módszer

3.1. Mintavételi helyek

1. A Balatont a Zala folyó útján érő szerves(humin)anyag terhelés meteorológiai és hidrológiai tényezők hatására bekövetkező változásának vizsgálatához 2003-ban és 2004-ben januártól decemberig kétheti gyakorisággal vettünk vízmintát a Zala folyó torkolatában (1. hely) (3. ábra).

2. Az oldott szervesanyagoknak a Balaton hossz tengelye mentén bekövetkező minőségi változásának vizsgálatához négy medencéből tóközépről 5 helyen {Keszthelyi-medence közepe (2. hely), Szigligeti-medence Szigligetnél (3. hely), Balatonszemesi-medence Balatonakalinnál (4. hely), Siófoki-medence Tihanynál (5. hely), Siófoki-medence Balatonfűzfőnél (6. hely)} vettünk vízmintát 1999. június 7-én, valamint 2003 május 13-án (3. ábra).

3. A Zala folyó torkolatában (1. hely) az oldott szervesanyagok minőségi változásának a fotolitikus és mikrobiális bontás hatására történő tanulmányozásához 2004. augusztus 9-én vettünk vízmintát (3. ábra).

4. Az oldott szervesanyagok biológiai hozzáférhetőségét célzó kísérletekhez a Zala folyó torkolatából (1. hely) valamint a Balaton két eltérő vízminőségű medencéjéből {Keszthelyi- (2. hely) és Siófoki-medence (5. hely)} 2003 tavaszától 2004 teléig évszakosan vettünk mintát (2003. május 13-án, 2003. július 21-én, 2003. október 14-én a Balatonból október 15-én a Zalából valamint 2004. január 27-én) (3. ábra).

5. Az oldott szervesanyagoknak a vízalatti UV-klímára gyakorolt hatásának tanulmányozásához a Zala folyó torkolatából (1. hely) valamint a Balaton 5 különböző pontján (2-6. hely) 2003 februárjától októberig vettünk vízmintát havi két-három alkalommal (3. ábra).



3. ábra A mintavételi helyek megjelölése, sorra a Zala folyótól a Balaton keleti medencéjéig (1. Zala folyó torkolata, 2. Keszthelyi-medence Keszthelynél, 3. Szigligeti-medence Szigligetnél, 4. Balatonszemesi-medence Balatonakalinnál, 5. Siófoki-medence Tihanynál, 6. Siófoki-medence Balatonfüzfőnél)

3.2. Terepmérések

In situ mértük a víz hőmérsékletét, a vízalatti fényintenzitást PUV 2500 radiométerrel (Biospherical Instrument) (4. ábra). Ez a műszer a fotoszintetikusan aktív sugárzás (PAR 400-700 nm) mellett az ultraibolya (UV) hullámhossz tartomány mérésére is alkalmas a következő kitüntetett hullámhosszokon: UV-A: 395 nm, 380 nm, 340 nm; UV-B: 320 nm, 313 nm, 305 nm. Megjegyezzük, hogy ilyen műszerrel Magyarországon, következésképpen a Balatonon ezek voltak az első mérések, amelyek teljesen új adatokkal szolgálnak a vízalatti fényklíma UV-tartományáról. A mérőműszerhez csatlakoztatott számítógépen tárolt mérési adatokból a laboratóriumban kiszámítottuk a vertikális extinkciós koefficiens (K_d) értékeket. A sugárzás lehatolását leíró törvény: Lambert-Beer törvény

$$I_z = I_0 * e^{-\eta z}$$

$$\ln I_z = -K_d * Z + \ln I_0$$

ahol: I_0 = beeső fényintenzitás

I_z = fényintenzitás z mélységben (m)

η = extinkciós koefficiens (K_d)

A K_d értékek ismeretében kiszámítottuk ($\ln 100/K_d$) az 1%-os lehatolási mélység ($Z_{1\%}$) értékét.

A Zala folyó vízhozam adatait, amely alapján számíthattuk a szervesanyag terhelést, a Nyugat-Dunántúli Vízügyi és Környezetvédelmi Felügyelőség bocsátotta rendelkezésünkre.

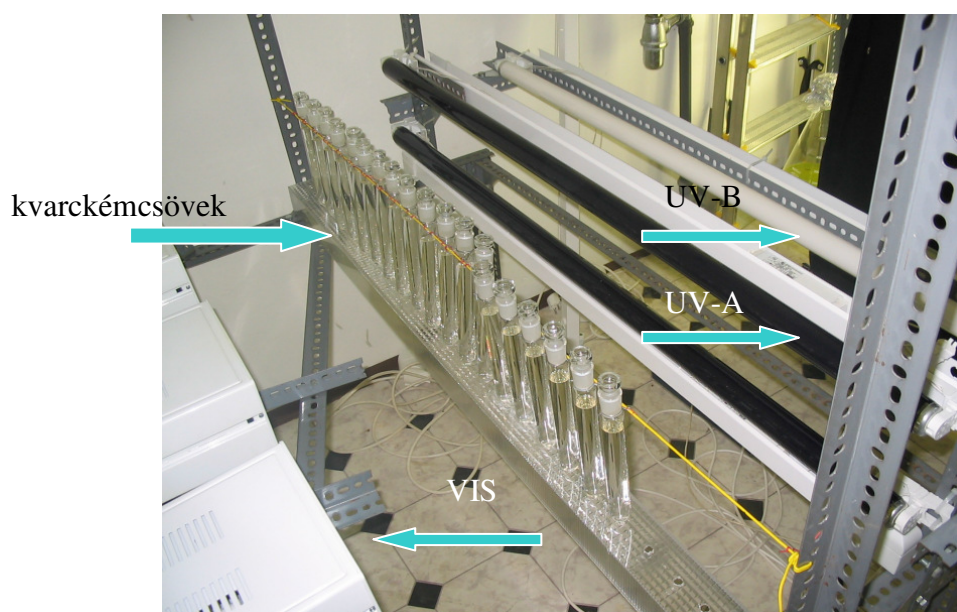


4. ábra PUV 2500 radiométer (Biospherical Instrument)

3.3. Laboratóriumi kísérletek

Oldott szervesanyagok fotolízise

A fotolitikus bontásnak kitett vízmintát előzőleg GF-5 ($0,45\ \mu\text{m}$) üvegszálás filteren szűrtük, majd laboratóriumban mesterségesen előállított sugárzásnak tettük ki egy hétig Nap szimulátort alkalmazva (UV-A, UV-B ill. VIS fénycsövek) (5. ábra). Kontrollként azonos körülményeken sötétben tartott minta szolgált. A Nap szimulátor által kibocsátott fényintenzitás: UV-B $0,260\ \text{mW cm}^{-2}$, UV-A $0,434\ \text{mW cm}^{-2}$, PAR $704\ \mu\text{mol m}^{-2}\ \text{sec}^{-1}$. Ezen intenzitásértékek megfelelnek egy átlagos nyári nap délelőttjén mérhető értékeknek. A PAR sugárzás intenzitásának méréséhez LI-COR, az UV sugárzáséhoz VLX 3W típusú radiométereket használtunk.



5. ábra „Nap szimulátornak” kitett vízminták a laboratóriumi kísérlet során

Oldott szervesanyagok mikrobiális bontása

Az oldott szerves szén (DOC) biológiai hozzáférhetőségének (bakteriális bontás) meghatározásánál SERVAIS *et al.* (1989) valamint WAISER and ROBARTS (2000) módszerét követtük. A vizet elsőként planktonhálón (50 μm), majd tridesztillált vízzel 3-szor átöblített 0,2 μm -es polikarbonát filteren sterilre szűrtük. Ebből 144 ml-t helyenként 6 párhuzamban 500 ml-es, előzőleg autoklávozott Erlenmeyer lombikokba töltöttünk, amelyekhez 16 ml baktérium inokulumot adtunk (1 : 10 arány). Az inokulum az eredeti vízmintából izzított GF/C üvegszálas filteren (nominális pórusméret 1,2 μm) átszűrt víz volt. A kísérleti variánsokban a lombikok feléhez tápelemeket (P és N) is adtunk. A négy hét folyamán a tápelemdúsítást minden harmadik napon steril fülke alatt végeztük, NaNO_3 valamint KH_2PO_4 oldat 100-100 μl hozzáadásával (6. ábra). Az oldatok N-re nézve 1000 $\mu\text{g l}^{-1}$ -es, míg P-ra nézve 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ -es töménységűek voltak. A lombikokat rázógépen 24 °C-on sötétben inkubáltuk 4 hétig. A kísérletek kezdetén és végén meghatároztuk a bakterioplankton mennyiségét (abundancia és biomassa) valamint a DOC koncentrációt. Egy baktériumsejt tömegét számolásaink során 20 fg-nak vettünk (LEE & FUHRMAN, 1987), illetve biomasszából való konvertálás esetén a baktérium szén megállapításához a $2,2 \cdot 10^{-13}$ g C μm^3 (BRATBAK, 1985) faktort használtuk.

Egyik módszer szerint a biológiailag hozzáférhető oldott szerves szén koncentrációt (BDOC) a DOC koncentráció csökkenéséből számítottuk [1], ami tulajdonképpen a baktériumok által okozott szén oxidációjának tulajdonítható (SERVAIS *et al.*, 1989).

$$\text{BDOC} = \text{DOC}_0 - \text{DOC}_t \quad [1]$$

ahol : DOC_0 = a kezdeti DOC koncentráció (mg l^{-1})

DOC_t = DOC koncentráció t inkubációs idő után (mg l^{-1})

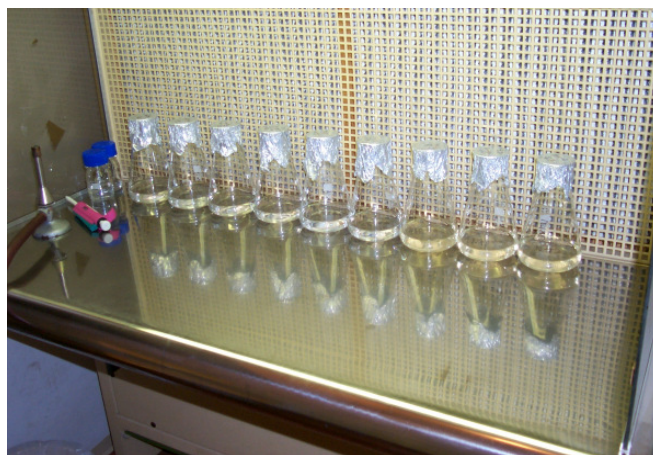
Másik módszer szerint a biológiai hozzáférhetőség a képződött baktérium szén alapján számítható [2], melyet az abundancia (WAISER and ROBARTS, 2000) (BC_n), illetve a biomassa alapján (LEFF and MEYER, 1991) (BC_v) számítottunk.

$$\text{BDOC} = (\text{BC}_t - \text{BC}_0) / \text{DOC}_0 \quad [2]$$

ahol : BC_t = a baktérium szén t inkubációs idő után ($\mu\text{g l}^{-1}$)

BC_0 = a kezdeti baktérium szén ($\mu\text{g l}^{-1}$)

DOC_0 = a kezdeti DOC koncentráció (mg l^{-1})



6. ábra A bakteriális DOC hozzáférhetőségi kísérlet lombikjai a rázógépen valamint a steril fülke alatt

3.4. Laboratóriumi mérések

Szerves szén analízis

A víz oldott szerves szén (DOC) koncentrációját 450 °C-on előzetesen kiizzított GF-5 üvegszál filteren szűrt vízmintákban, illetve a DOM különböző frakcióiban (frakcionálás a későbbiekben leírt módszerek szerint) mértük Elementar High TOC szerves szén analizátorral (7. ábra). A mintaadagolás PS 60 E automata mintaadagolóval történt, amely a mérendő minta homogenitását beépített mágneses keverővel biztosítja. A méréshez a vízminták pH-ját 37 %-os HCl-val 2-re csökkentettük. Ez a minták tartósítása mellett a szerves szén kiűzését is szolgálta, melyet a minták keverésével és szellőztetésével is elősegítettünk.



7. ábra Elementar High TOC szerves szén analizátor

Oldott huminanyagok izolálása

XAD módszert (Standard Methods, 1995) (THURMANN & MALCOLM, 1981) használtunk a vízmintákban lévő huminanyagok izolálásához, így vált lehetővé azok szerves szén koncentrációjának meghatározása.

Amberlite® XAD-7 (®Rohm and Haas Co, Aldrich Chemical Company, Inc.) nemionos (20-60 mesh) poliakrilát (akrilsavas észter) gyantát először tisztítottuk öt napon keresztül 0,1 N NaOH oldattal dekantáltuk. Az oldatot naponta cseréltük és a finom gyantaszemcséket a felülúszóval eltávolítottuk. Ezt követően a gyantát Soxhlet-extraktorban tisztítottuk tovább négy napon át, 24 óránként váltakozva metanol, acetonitril alkalmazásával. A tisztított gyantát a felhasználásig metanol alatt tartottuk.

Pharmacia C típusú kisnyomású folyadékkromatográfiás oszlopot használtunk (8. ábra), amit minden egyes vízminta elemzésénél tisztított gyantával töltöttünk meg. A gyantával töltött oszlopot először 500 ml tridesztillált vízzel, majd ezt követően váltakozva 100-100 ml 0,1 N NaOH és 0,1 N HCl oldattal mostuk, összesen hatszor, ügyelve arra, hogy az utolsó mosás mindig HCl-as legyen. A folyadékot Cole-Parmer Masterflex pumpával közelítően 1 ml/perc sebesség mellett áramoltattuk át. 100 ml folyadék 90 perc alatt folyt át, így a vizes mosás 7,5 órát, a NaOH és HCl-as mosás 9 órát vett igénybe. Az utolsó HCl-as mosás után a vízmintákat megelőzően pH 2-es 100 cm³ tridesztillált vizet folytattunk át az oszlopon, kontrollként.

A laboratóriumban előzetesen 450 °C-on kiizzított GF-5 0,45 µm pórusnagyságú üvegszálás filteren az elemezni kívánt vizet leszűrtünk, majd cc. HCl-val a pH-t 2-re csökkentettük. A gyantán átpumpált vízből megkötődnek a huminanyagok, ami szabad szemmel is jól látható, mivel a fehér gyanta sárgára ill. huminosabb víz esetén barnára színeződik. A folyamat lényege, hogy az alacsony pH-n protonálódott hidrofob savak adszorbeálódnak az XAD gyantával töltött oszlop alsó részén (mivel az áramoltatás alulról felfelé történt). Esetünkben az oszlopon megkötött huminanyagok NaOH-dal történő eluálásától eltekintettünk, mivel a huminanyagok, meghatározásához az indirekt módszert választottuk, melynek során a vízben levő humin természetű szén mennyiségét úgy kaptuk meg, hogy az összes DOC koncentrációból kivontuk az XAD gyantán átfolyt, nem huminanyag tartalmú víz szén koncentrációját (DOC – nemHSC = HSC).

A huminsavak szeparálásához a GF-5 üvegszál filteren szűrt vízminták pH-ját 2 alá csökkentettük cc. HCl-val. Ezen az alacsony pH-n a huminsavak oldhatatlanok, kicsapódnak, és szűréssel vagy centrifugálással elválaszthatók. A mintát 2 nap állás után szűrtük GF-5 üvegszál filteren. Ekkor megkaptuk a szerves anyagok huminsavak nélküli, vagyis fulvosavakból álló részét. A szerves szén méréseknél a huminanyagok és fulvosavak különbsége pedig a huminsavak mennyiségét adta meg.



8. ábra Pharmacia C típusú kisnyomású folyadékkromatográfiás oszlop

Optikai tulajdonságok (szín) vizsgálata

A víz színének meghatározásához 100 ml-es részmintákat 0,45 μm pórusméretű cellulóz-acetát alapú membránfilteren (Millipore) szűrtük. A szűrt vizek pH-ját 8 és 9 közé állítottuk be (pH = 8,25) oly módon, hogy azokhoz 2% térfogatú 1 M, pH = 8 borát puffert adtunk (50 mM). A borát puffer baktericid hatásánál fogva egyben a minták tartósítását is szolgálta. Az íly módon előkészített vízminták oldott szervesanyagainak fényabszorbiációját Shimadzu UV-160A spektrofotométerrel azonosan hígított borátpufferrel szemben 440 nm-en és 750 nm-en mértük. Korrekciót alkalmaztunk a 440 nm-en mért vak értékek, valamint a minta 750 nm-en mért abszorbiáció értékének figyelembevételével. A víz barna színét, melyet az oldott huminanyagok kölcsönöznek a víznek, Pt-egységben (mg Pt l^{-1}) adtuk meg, melyet a 440 nm-en mért abszorbiáció értékek alapján számítottunk CUTHBERT and DEL GIORGIO (1992) szerint.

Fluoreszcens tulajdonságok vizsgálata

Az oldott szervesanyagok fluoreszcenciáját Hitachi F-4500 típusú fluoreszcens spektrofotométerrel tanulmányoztuk. A vízmintákat a fotometriás mérésekkel megegyező módon készítettük elő. A fluoreszcencia intenzitást 220 nm-520 nm excitációs és 245 nm-545 nm emissziós intervallumban mértük a következő műszerparaméterek mellett: Ex/Em rés: 2,5 nm/5,0 nm; szkennelési sebesség: 12000 nm/perc; mintavétel intervalluma: 5 nm. 1cm-es, értelem szerűen mind a négy oldalán kvarc küvettával dolgoztunk, melynek folyadék térfogat igénye igen szerény, közelítően 1 ml volt. Az excitációs-emissziós fluoreszcens matrix (EEFM) alapján háromdimenziós (3-D) rétegvonalas ábrákat, contour plot'-okat vettünk fel, amelyek tetszőleges részleteit is vizsgálhattuk. Az oldott szervesanyagok fluoreszcens tulajdonságait a 3-D 'contour-plot'-okra, a fluoreszcencia csúcsok számára, a relatív fluoreszcencia intenzitás nagyságára ($E_{x_{max}}/E_{m_{max}}$), valamint a csúcsok intenzitásának arányára alapoztuk.

Ellenőriztük a nátriumborát puffer fluoreszcenciáját és megállapítottuk, hogy fluoreszcencia intenzitása elenyésző, ráadásul a jel területe a szervesanyagokétól különbözik, így alkalmazásakor nincs szükség korrekcióra.

A vízi huminanyagokra jellemző fluoreszcencia maximum behatárolásához többféle anyagot próbáltunk ki, Aldrich Na-humát, Fluka huminsav, kis-balatoni nádból mesterségesen előállított humin- és fulvosavak (V.-BALOGH *et al.*, 1999), a Kis-Balaton vizéből izolált fulvosavak (V.-BALOGH *et al.*, 1998).

Az oldott szervesanyagok molekulaméret szerinti frakcionálása

Az oldott szervesanyagok molekulaméret frakcionálása előtt a vízmintákat az előzőekhez hasonlóan izzított GF-5 üvegszálalás filteren szűrtük. A méretfrakcionálást frontális ultraszűrővel végeztük, Amicon cellát (9. ábra) és Millipore membránfiltereket használtunk. A membránfilterek nominális molekulatömeg 'cut off' értéke (NMWCO) 30000, 10000, 3000, 1000 és 500 Dalton volt.



9. ábra Amicon cella az oldott szervesanyagok molekulaméret frakcionálásához

Bakterioplankton mennyiségi meghatározása epifluoreszcens mikroszkóppal

A bakterioplankton mennyiségét fluoreszcens mikroszkópi technikával határoztuk meg. Nikon Optiphot II. epifluoreszcens mikroszkópot (10. ábra) és akridinnarancs fluorokromot alkalmaztunk. A vízmintákból 2 ml-t festettünk meg, majd sötétben állni hagytuk 3 percig és szűrtük 0,2 μm (Millipore) fekete polikarbonát filterre (HOBIE *et al.*, 1977). Az abundancia meghatározásához 10 látómezőben számoltuk meg a baktériumsejteket (300-500 sejtet mintánként). A baktérium biomassa becslésekor a következőképpen jártunk el: az eltérő alakú (kokkusz és pálcika) és méretű baktériumsejtek térfogatát kiszámítottuk, az abundancia értékek alapján megkaptuk az összes térfogatot, amit nedves tömegre (biomassza) számítottunk át ($10^9 \mu\text{m}^3 = 1 \text{ mg}$).



10. ábra Nikon Optiphot II. epifluoreszcens mikroszkóp

Az *in situ* fényméréssel egyidőben vett vízmintákban mértük az abszorbeáló paraméterek, a lebegőanyagok, az algák és színes huminanyagok koncentrációját. A lebegőanyagok koncentrációját gravimetriával határoztuk meg. A fitoplankton klorofill-a-ban kifejezett koncentrációját metanolos extrakcióval Shimadzu UV-160A spektrofotométerrel mértük. Az oldott huminanyagok barna színkoncentrációját (mg Pt l^{-1}) az előzőekben leírtakkal megegyezően határoztuk meg.

3.5. Statisztikai módszerek

A baktériumszám változásokat valamint a DOC biológiai hozzáférhetőségét szezonálisan és tápanyaghozzáadás hatására, illetve anélkül ANOVA (Origin Pro 7.5 software) segítségével értékeltük, ahol szignifikanciát $P < 0,05$ esetén állapítottunk meg.

4. Eredmények

4. 1. A Balatont a Zala folyó útján érő szerves(humin)anyag terhelés, meteorológiai és hidrológiai tényezők hatása

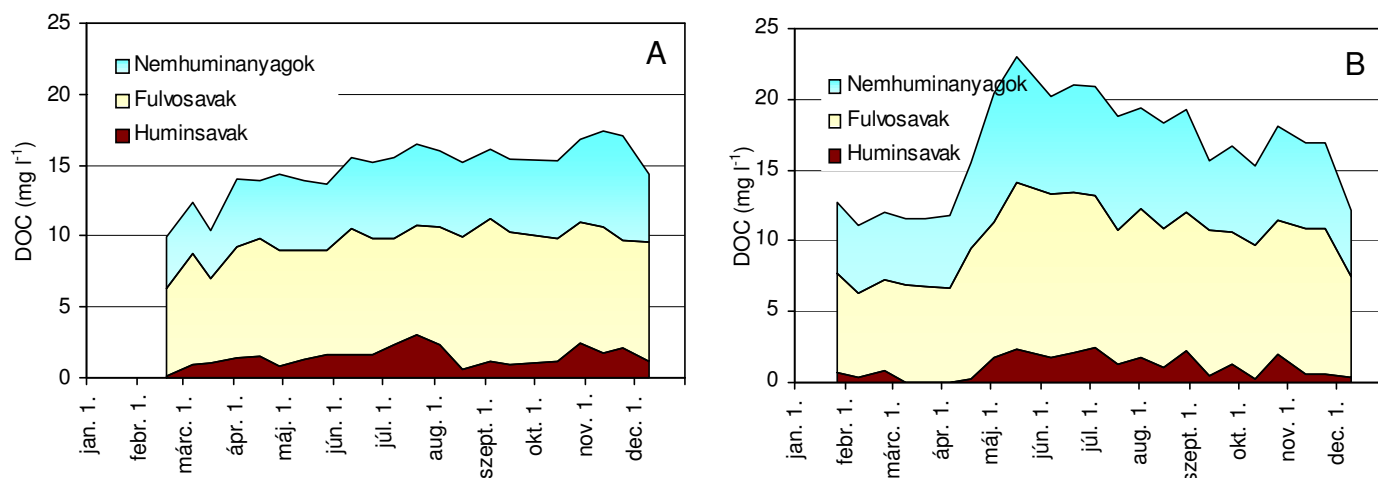
A Zala folyó torkolatában két éven át (2003 és 2004) kétheti gyakorisággal mértük a víz színkoncentrációját valamint az oldott szervesanyagok (DOM) és izolált frakcióik {huminsavak (HS): fulvosavak (FA), huminsavak (HA) és nemhuminsavak (NHS)}szerves szén (DOC) koncentrációját. A változásokat a környezeti paraméterek közül a hőmérséklet és a vízhozam tükrében elemeztük. Az anyagkoncentráció és vízhozam adatok alapján terhelésszámításokat végeztünk.

4.1.1. A DOC és huminfrakcióinak (huminsavak, fulvosavak) koncentrációja a Zala folyó torkolatában

A Zala folyó torkolatában 2003-ban az összes DOC koncentráció februártól júliusig 10 mg l^{-1} -ről 16 mg l^{-1} -re nőtt, majd szeptemberig alig változott. A huminsavaknak tulajdonítható DOC koncentráció hasonlóan változott, a februári 6 mg l^{-1} -ről júliusig közel 11 mg l^{-1} -re nőtt (11A. ábra), majd ezen a szinten állandósult. Ennek köszönhetően a huminsavak %-os DOC-részesedése kevésbé változott, 62-71% között ingadozott, következésképpen a nemhuminsavak természetű szervesanyagok részesedése csupán 33-35%-ot tett ki. A huminsav frakciók közül jelentősebbek voltak a fulvosavak, melyek koncentrációja $6-10 \text{ mg l}^{-1}$ között változott, a huminsavaké a februári igen alacsony, $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ -ről júliusig 3 mg l^{-1} -re nőtt majd ismét 1 mg l^{-1} -re csökkent.

2004-ben a DOC koncentráció januártól áprilisig 12 mg l^{-1} közelében volt, nem változott, majd május közepéig nőtt, elérve a 23 mg l^{-1} -es maximumot -amely jelentősen meghaladta a 2003 évi legnagyobb (16 mg l^{-1}) értéket-, ezt követően ősszel 15 mg l^{-1} -re csökkent, de október végén ismét 18 mg l^{-1} -t tett ki. A DOC két fő komponensének –HS és NHS- koncentrációja hasonló mintázat szerint változott. A huminsavak koncentrációja mindig meghaladta a nemhuminsavakét, általában 60%-át adták a DOC-nak, bár részesedésük nyáron és ősszel kissé

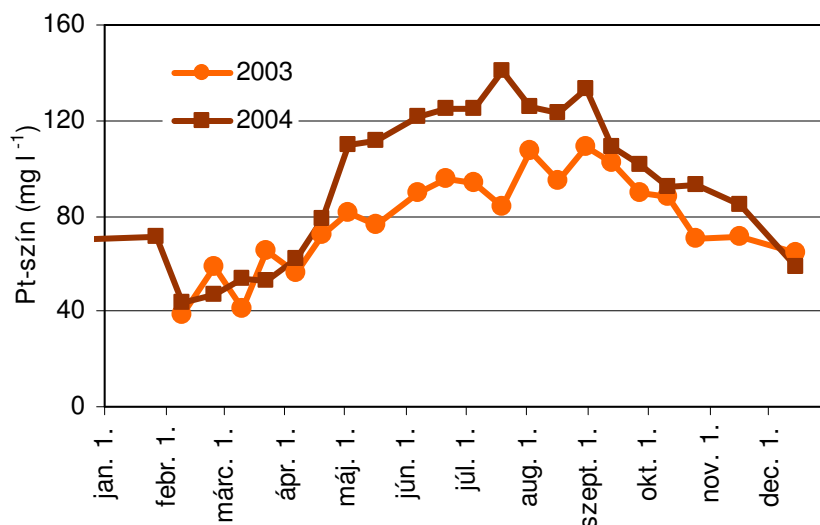
nőtt (65%-68%), nem érte el a 2003 évi szintet. Az oldott huminanyag frakciók –FA és HA-koncentrációja a DOC-hoz hasonló mintázat szerint változott. Meg kell azonban jegyezni, hogy a huminsavak koncentrációja májusig igen alacsony volt, nem érte el az 1 mg l^{-1} -t, vagy esetenként nem is volt regisztrálható. A májusban bekövetkezett jelentős mennyiségi változás -DOC koncentráció növekedés- minőségi, összetételbeli változást is jelentett, amikor a HA koncentrációja 2 mg l^{-1} -re nőtt, majd ennél az értéknél többé-kevésbé állandósult (11B. ábra).



11. ábra Az oldott szerves szén és frakcióinak részesedése 2003-ban (A) és 2004-ben (B) a Zala folyó torkolatában

4.1.2. A víz színintenzitása a Zala folyó torkolatában

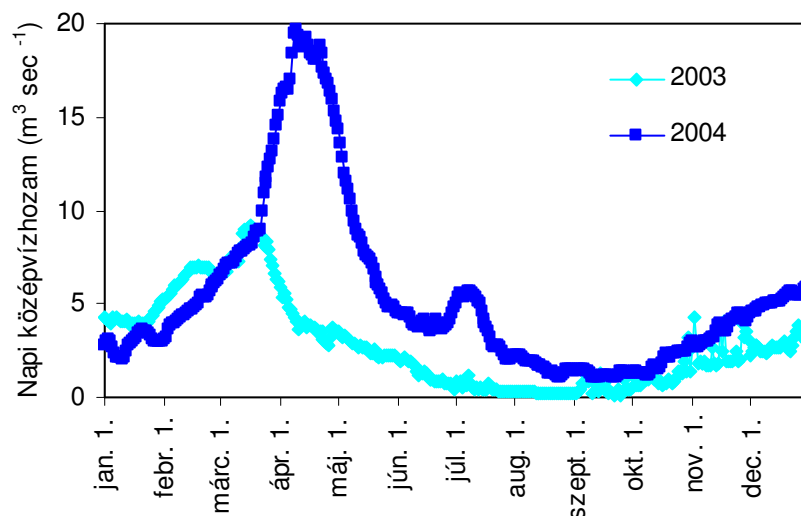
A víz színintenzitása 2003-ban 38 és 107 mg Pt l^{-1} szélső értékek között változott, a legkisebb értéket februárban, a legnagyobbat augusztusban mértük (12. ábra). 2004 januárjában a jég alól vett víz színintenzitása szokatlanul magas, 71 mg Pt l^{-1} volt. Ezután februárban sokkal világosabb volt a víz, a színérték 43 mg Pt l^{-1} -t tett ki, majd július közepéig szinte lineárisan nőtt és 141 mg Pt l^{-1} maximum értéket ért el. Nyár végéig nem csökkent 120 mg Pt l^{-1} alá (felette maradva a 2003-as legmagasabb értéknek, bár megjegyezendő, hogy a 2004-es nyár hűvösebb volt), majd október végén is még meglehetősen barna (92 mg Pt l^{-1}) volt a víz.



12. ábra A színintenzitás változása a Zala folyó torkolatában 2003-ban és 2004-ben

4.1.3. A Zala folyó napi középvízhozam változása 2003-ban és 2004-ben a torkolatban

Ami a folyó napi középvízhozamát illeti, március második feléig mindkét évben hasonlóan változott, 3-4 m³ sec⁻¹-ről 9 m³ sec⁻¹-ra nőtt (13. ábra). Ezt követően azonban, míg 2003-ban a vízhozam drasztikusan csökkent, 2004-ben április közepéig 20 m³ sec⁻¹-ig nőtt, és a nyár folyamán is 5 m³ sec⁻¹ közelében maradt, szemben az 2003 év 1 m³ sec⁻¹ alatti értékeivel. Később az ősz folyamán sem csökkent 1 m³ sec⁻¹ alá a vízhozam 2004-ben, míg 2003-ban nem volt ritka a 0,2 m³ sec⁻¹ körüli igen alacsony érték sem. Ezek az adatok jól mutatják, hogy a 2003-as év a megelőző néhány évhez hasonlóan aszályosnak, míg a 2004-es csapadékosnak tekinthető.



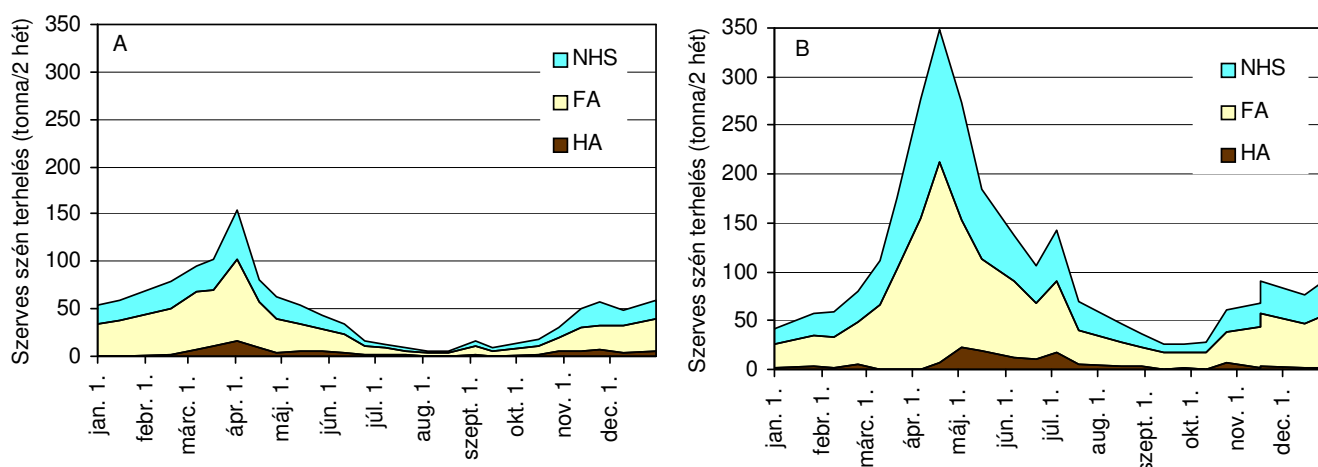
13. ábra A napi középvízhozam változása a Zala folyó torkolatában az aszályos 2003-as valamint a csapadékos 2004-es évben

4.1.4. Oldott szerves szén terhelés

2003-ban a kéthetes középvízhozam értékek alapján számított DOC terhelés februárban 80 tonna 2 hét⁻¹ volt, amelyből 50 tonna 2 hét⁻¹-et tettek ki a huminanyagok (nemhumanyagok 30 tonna 2 hét⁻¹), amelyek döntően fulvosavak voltak, a huminsavak csupán 1 tonna 2 hét⁻¹ értéket képviseltek (14. A ábra). A maximum értékek a márciusi áradás idején a következők voltak: összes DOC 155, HS: 105, ebből FA: 90, HA: 15 tonna 2 hét⁻¹ (NHS: 50 tonna 2 hét⁻¹). A minimum értékek az augusztusi aszály idején a következők voltak: összes DOC 4,5, HS: 3, NHS: 1,5 tonna 2 hét⁻¹, vagyis ebben az időszakban a folyó szervesanyag hozama elenyészően kicsi volt. Az éves anyaghozam (2003) a következő volt: DOC 1138 tonna, ebből NHS: 390 tonna, HS: 748 tonna, ebből a FA: 653 tonnát, a HA 95 tonnát képviseltek.

2004-ben a DOC terhelés januárban és februárban 60-80 tonna 2 hét⁻¹ volt, mely a vízhozam és DOC koncentráció növekedésének eredményeként nőtt, a legnagyobb értéket (348 tonna 2 hét⁻¹) áprilisban kaptuk (14. B ábra). Ezt követően a DOC terhelés fokozatosan csökkent és júliusban a téli értékre (70 tonna 2 hét⁻¹) esett vissza, majd ősszel tovább csökkent 30 tonna 2 hét⁻¹-re. Ezzel szemben (lásd fentebb) az aszályos 2003-as évben a maximum érték tavasszal csak 150 tonna 2 hét⁻¹ volt, majd nyáron és ősszel a kritikusan alacsony vízhozam következtében drasztikusan (5-

10 tonna 2 hét⁻¹) csökkent. Az áprilisi maximumkor (348 tonna 2 hét⁻¹) a DOC terhelés a következőkből tevődött össze: NHS: 136 tonna 2 hét⁻¹, az oldott huminanyagok közül a FA: 206 tonna 2 hét⁻¹, HA: 6 tonna 2 hét⁻¹. Egyébként, mint ahogy az a koncentráció adatokból várható, a DOC terhelésből a huminsavak részesedtek legkisebb mértékben, míg például márciusban nem is voltak mérhetőek, addig májusban elérték a 20 tonna 2 hét⁻¹ értéket. A fulvosavaknak tulajdonítható DOC terhelés (16 tonna 2 hét⁻¹ és 206 tonna 2 hét⁻¹ közötti intervallum) -a huminsavak nélkül is- mindig meghaladta a nemhumanyagokét (8 tonna 2 hét⁻¹ és 136 tonna 2 hét⁻¹ közötti intervallum). Az éves anyaghozam (2004) a következő volt: DOC 2617 tonna, ebből NHS: 1037 tonna, HS: 1580 tonna, ebből a FA: 1448 tonnát, a HA 132 tonnát képviseltek.

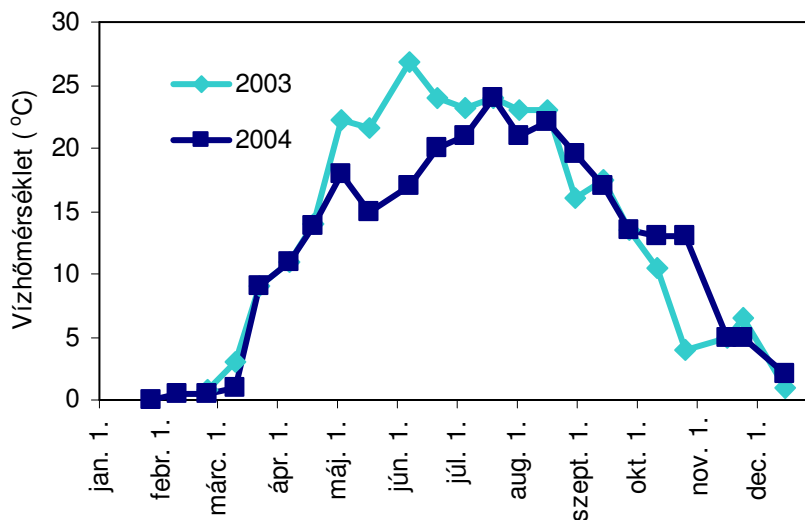


14. ábra A Zala folyó szerves szén terhelése az aszályos 2003-as (A) és a csapadékos 2004-es (B) évben

4.1.5. Vízhőmérséklet 2003-ban és 2004-ben

2003-ban a víz hőmérséklete a Zala folyó torkolati szakaszán a februári 1 °C-ról június közepéig 27 °C-ra emelkedett, majd kissé csökkent és szeptemberig 23-24 °C körül állandósult (15. ábra). Ezt követően az ősz beálltával a víz hőmérséklete meredeken csökkent, és október végén csupán 4 °C volt. 2004-ben a zalavíz hőmérsékletének időbeli változása alapvetően a 2003-as évhez hasonló mintázatot mutatott, azonban a kora nyári hőmérséklet 2004-ben észrevehetően alatta maradt az előző évinek, míg október végén nem hűlt le annyira a víz, mint 2003-ban. Ekkor

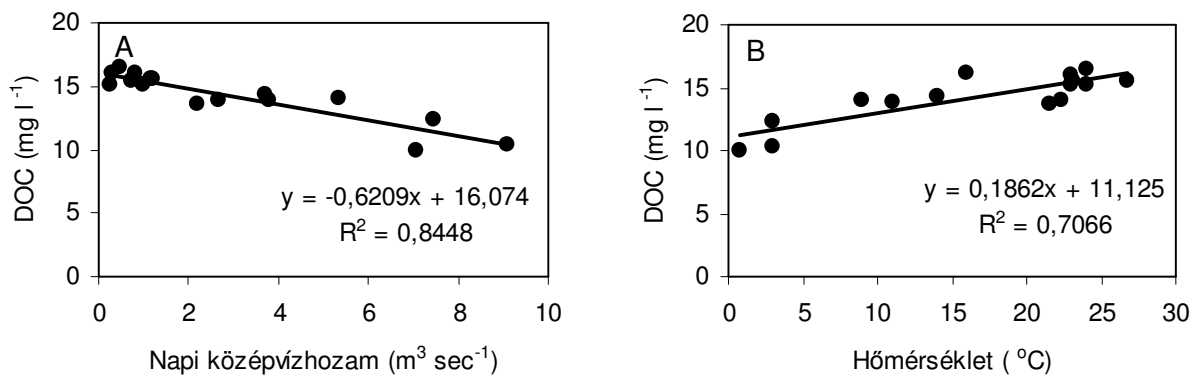
tehát a hőmérséklet március elejéig nem haladta meg az 1 °C -ot, március végén is csak 9 °C volt, majd emelkedett, júliusban 24 °C-os maximumot ért el, majd októberre fokozatosan 13 °C-ig csökkent.



15. ábra A víz hőmérsékletének változása a Zala folyó torkolatában 2003-ban valamint 2004-ben

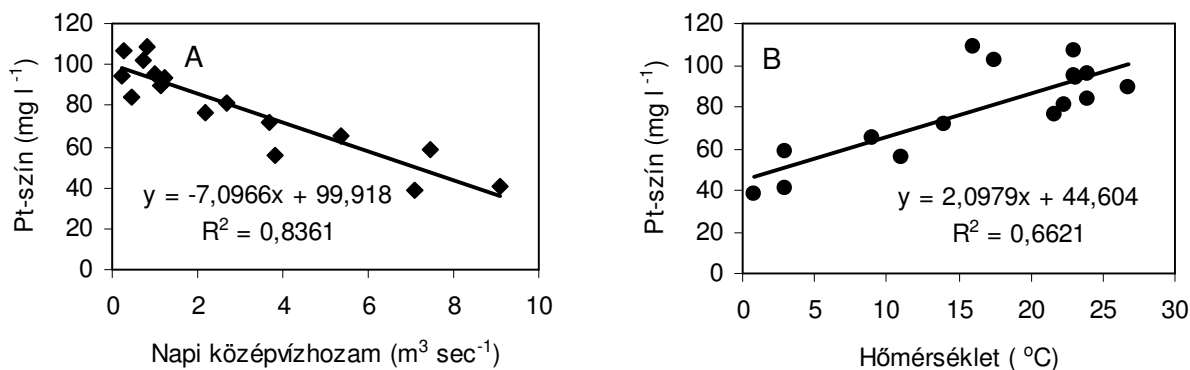
4.1.6. Összefüggés a napi középvízhozam, a hőmérséklet valamint a DOC és Pt-szín között

2003-ban az aktuális napi vízhozamértékekkel a DOC koncentráció inverz összefüggést ($R^2 = 0,844$) mutatott, azaz a vízhozam növekedésével a DOC koncentráció csökkent (16. A ábra). A másik vizsgált környezeti paraméter, a hőmérséklet hatása fordított volt, azaz a hőmérséklet növekedésével a DOC koncentráció nőtt ($R^2 = 0,706$) (16. B ábra).



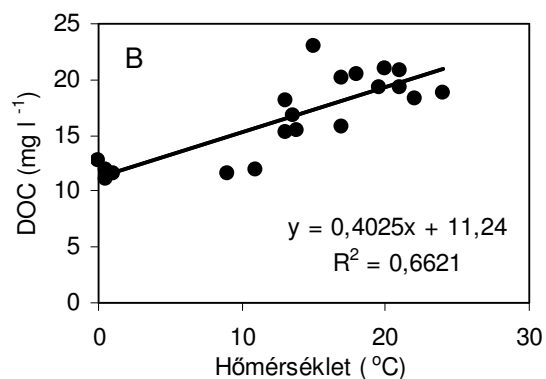
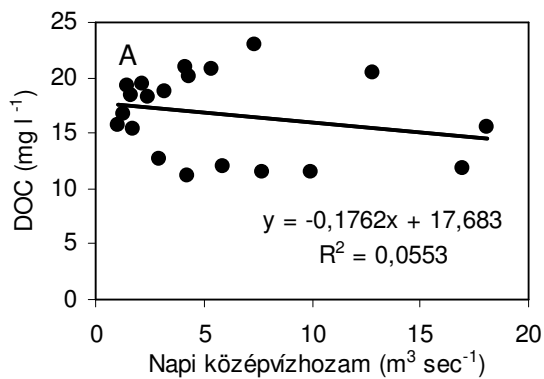
16. ábra Összefüggés a napi középvízhozam és DOC koncentráció (A) valamint a hőmérséklet és a DOC koncentráció (B) között a Zala folyóban 2003-ban

Hasonló összefüggést találtunk a két vizsgált környezeti paraméter és a víz színintenzitása között is. Így a Pt-szín koncentráció csökkent a vízhozam növekedésével (17. A ábra) és nőtt a hőmérséklet emelkedésével (17. B ábra).

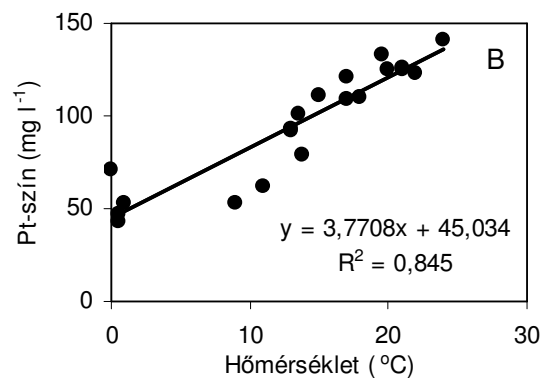
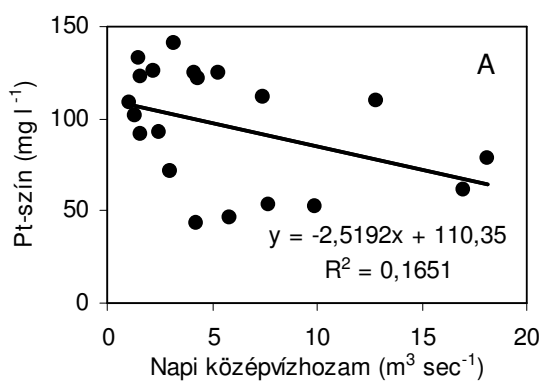


17. ábra Összefüggés a napi középvízhozam és a Pt-szín koncentráció (A) valamint a hőmérséklet és a Pt-szín koncentráció (B) között a Zala folyóban 2003-ban

2004-ben a 2003-as évhez hasonlóan szoros pozitív összefüggést találtunk a hőmérséklet és a DOC koncentráció (18. B ábra), valamint a Pt-szín koncentráció között (19. B ábra), azaz a hőmérséklet emelkedésével a szervesanyagok koncentrációja nőtt. Ezzel szemben, sem a DOC koncentráció (18. A ábra), sem a Pt-szín koncentráció nem mutatott szignifikáns korrelációt a napi középvízhozammal (19. A ábra).



18. ábra Összefüggés a napi középvízhozam és DOC koncentráció (A) valamint a hőmérséklet és a DOC koncentráció (B) között a Zala folyóban 2004-ben



19. ábra Összefüggés a napi középvízhozam és a Pt-szín koncentráció (A) valamint a hőmérséklet és a Pt-szín koncentráció (B) között a Zala folyóban 2004-ben

4. 2. Az oldott szervesanyagok minőségi változása a Balaton hossz tengelye mentén

A Zala folyó torkolatában és a Balaton hossz tengelye mentén öt tórészen nyáron (1999-ben és 2003-ban) végeztük a vizsgálatokat. Az oldott szervesanyagok és különböző frakcióik kémiai és fizikai tulajdonságait tanulmányoztuk. A frakcionálást humintermészetük valamint molekulaméretük szerint végeztük. A mennyiségi méréseket DOC analízisekre alapoztuk. Mértük a színkoncentrációt és a fluoreszcencia intenzitást.

4.2.1. A DOC frakciók és a Pt-szín koncentráció változása

E vizsgálatok alkalmával a DOC koncentráció 1999-ben $15,9 \pm 0,86 \text{ mg l}^{-1}$ volt a Zala folyó torkolatában, $10,0 \pm 0,43 \text{ mg l}^{-1}$ -re csökkent a tó nyugati medencéjében, majd kismértékben csökkent tovább a tó hossz tengelye mentén és $6,81 \pm 0,29 \text{ mg l}^{-1}$ volt a tó keleti medencéjében. Az oldott huminanyagoknak tulajdonítható DOC koncentráció $11,9 \text{ mg l}^{-1}$ és $3,7 \text{ mg l}^{-1}$ közötti tág intervallumot ölelt fel, szintén nyugat-keleti irányú csökkenő tendenciát mutatva. Ezzel szemben a nemhumanyagok DOC koncentrációja a hossz tengely mentén csak kismértékben változott: $3,1 \text{ mg l}^{-1}$ és $4,1 \text{ mg l}^{-1}$ közötti értékek. Ami a két vízi huminanyag frakciót illeti, a huminsavak DOC koncentrációja $2,94 \text{ mg l}^{-1}$ volt a Zala folyó torkolatában, és elenyészett a tó legkeletibb részéig. A fulvosavak koncentrációja $8,9 \text{ mg l}^{-1}$ -ről $3,7 \text{ mg l}^{-1}$ -re csökkent a nyugat-kelet irányú változás során (20. ábra).

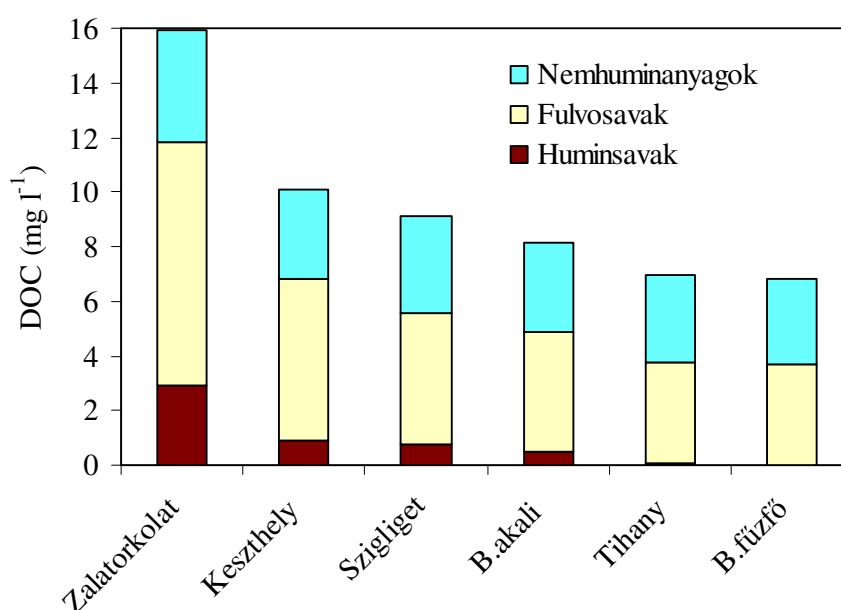
A Zala folyó torkolatában egyébként a huminanyagok adták a DOC 75%-át. Ezt követően a huminanyagok DOC-részesedése 55%-ra csökkent a tó keleti területéig. A fulvosavak hozzájárulása a huminanyag 'pool'-hoz 75%-ról 99%-ra nőtt a tóban való tartózkodás során, köszönhetően a huminsavak eliminálódásának.

2003-ban a DOC koncentráció a Zala folyó torkolatában $13,9 \pm 0,07 \text{ mg l}^{-1}$ volt, a nyugati medencében $7,8 \pm 0,04 \text{ mg l}^{-1}$ -re csökkent, majd a tó hossz tengelye mentén haladva ezen érték körül állandósult. Az oldott huminanyagok mennyisége a Zala folyó torkolatában 9 mg l^{-1} -ről a tó nyugati medencéjében $4,6 \text{ mg l}^{-1}$ -re, csaknem e felére csökkent, majd tovább csökkenve a tó keleti medencéjében $4,0 \text{ mg l}^{-1}$ értéket mértünk. Ehhez hasonlóan a nemhumanyagok koncentrációja nyugatról keletre haladva szintén csökkent, $4,9 \text{ mg l}^{-1}$ és $3,7 \text{ mg l}^{-1}$ közötti

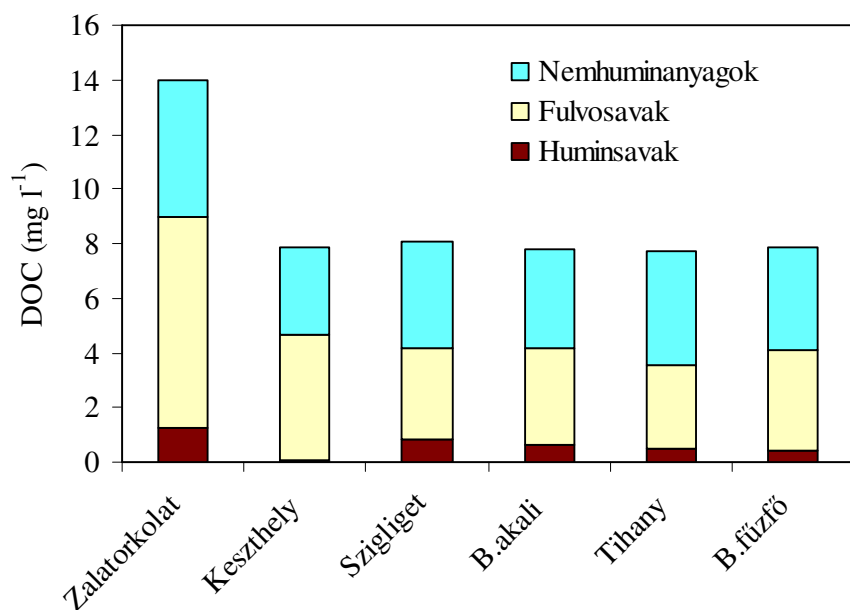
intervallumban változott. A huminsavak DOC koncentrációja a Zala folyó torkolati szakaszán $1,3 \text{ mg l}^{-1}$ volt, a tó nyugati medencéjében elenyésző, míg a keleti medence területén is $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ alatt maradt. A fulvosavak koncentrációja $7,7 \text{ mg l}^{-1}$ -ről $3,6 \text{ mg l}^{-1}$ -re csökkent a nyugat-kelet irányú változás során (21. ábra).

A Zala folyó torkolatában 2003-ban is a huminanyagok adták a DOC döntő részét, 65%-át. Ezt követően a huminanyagok DOC-részesedése 52%-ra csökkent a tó keleti területéig. A fulvosavak hozzájárulása volt a döntő a huminanyagok mennyiségéhez, mely 80-99% között változott a tóban.

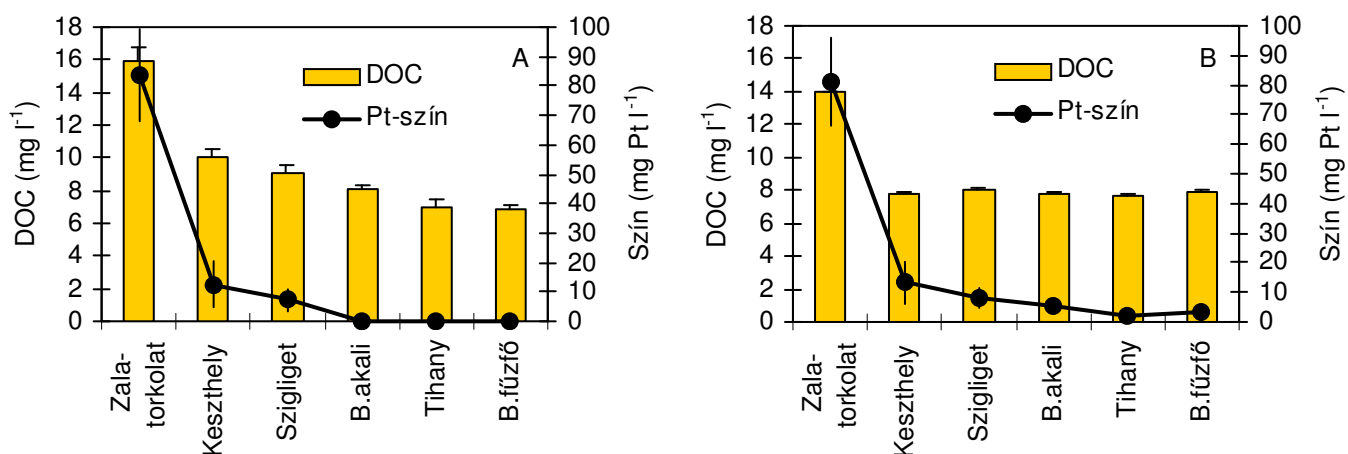
A víz színintenzitása a tóba ömlő zalavízben 1999-ben $83,7 \pm 15,5 \text{ mg Pt l}^{-1}$ volt, majd a víz színe hirtelen fakult ($12,4 \pm 4,91 \text{ mg Pt l}^{-1}$), már a nyugati tórészen és a tó legkeletibb területén nem is volt kimutatható ($<5 \text{ mg Pt l}^{-1}$) (22. A ábra). 2003-ban a Pt-szín koncentráció változása hasonló volt, mikor a Zala folyó torkolati szakaszán $81,18 \pm 15,5 \text{ mg Pt l}^{-1}$ -t mértünk, a nyugati tóterületen már csak $13,2 \pm 4,5 \text{ mg Pt l}^{-1}$ -t, míg a tó keleti területén kimutatási határ alá csökkent a színkoncentráció (22. B ábra).



20. ábra Az oldott szerves szén frakciók koncentrációjának változása a Zala folyó torkolatától a Balaton hossz tengelye mentén haladva 1999-ben



21. ábra Az oldott szerves szén frakciók koncentrációjának változása a Zala folyó torkolatától a Balaton hossz tengelye mentén haladva 2003-ban

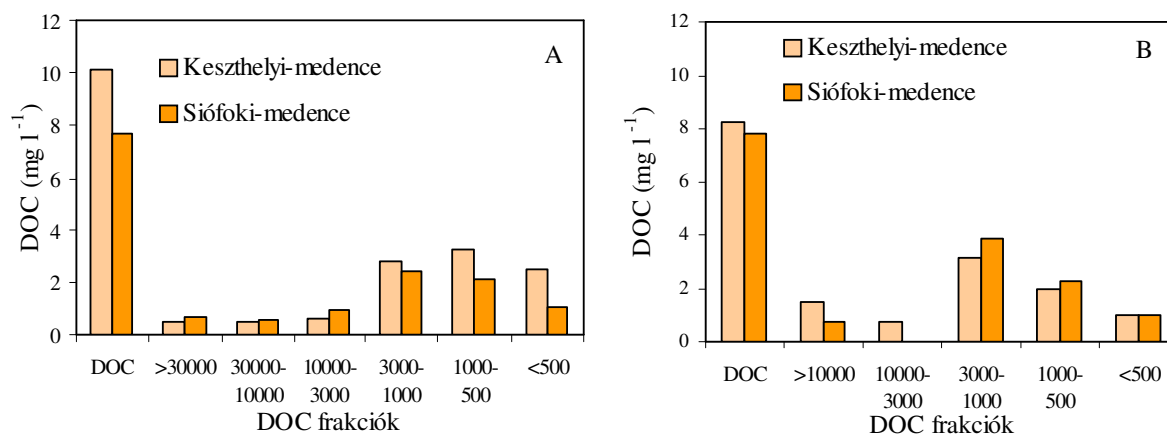


22. ábra A Pt-szín és az oldott szerves szén koncentrációjának (n = 3; átlag ±SD) változása a Zala folyó torkolatától a Balaton hossz tengelye mentén 1999-ben (A) és 2003-ban (B)

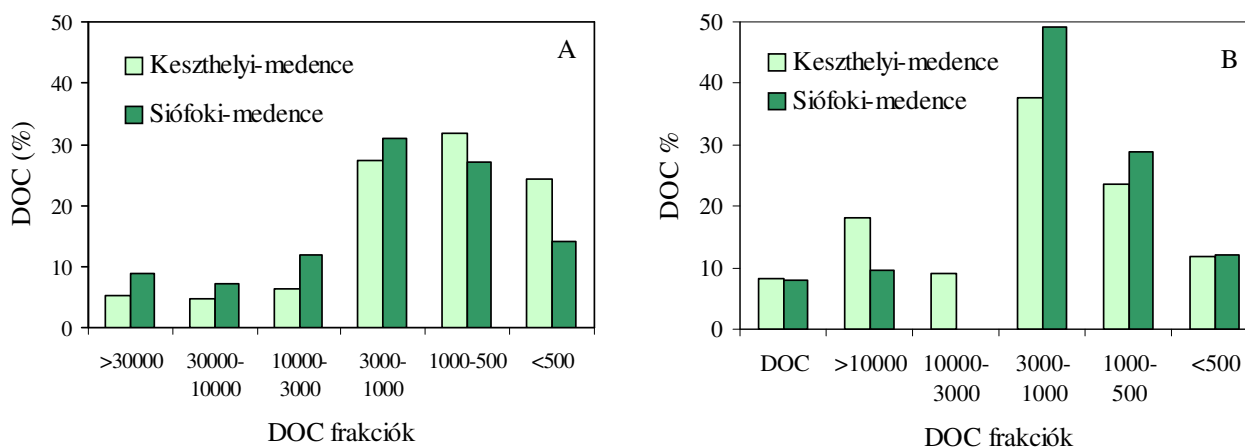
4.2.2. Az oldott szervesanyagok molekulaméret frakciói

1999-ben az oldott szervesanyagok hat molekulaméret (>30000, 10000-3000, 3000-1000, 1000-500 és <500 Dalton) frakciójának DOC koncentráció részesedését a tó nyugati és keleti részén vetettük össze. Ekkor az összes DOC $10,1 \text{ mg l}^{-1}$ volt a nyugati és $7,7 \text{ mg l}^{-1}$ a keleti medencében (23. A ábra). A kisebb DOC méretfrakciók (<1000 Dalton) %-os részesedése a keleti medencében csökkent a nyugatihoz képest, míg a nagyobbaké (>30000 Dalton) nőtt (24. A ábra). Ha együtt értékeljük a 3000 Daltonnál kisebb molekulaméretfrakciókat, ezek DOC koncentrációja $9,13 \text{ mg l}^{-1}$ a nyugati (Keszthelyi) medencében, amely itt az összes DOC 92,5%-át adta, és $6,10 \text{ mg l}^{-1}$ a keleti (Siófoki) medencében, ahol 83,7%-os részesedést jelentett. Következésképpen a 3000 Daltonnál nagyobb molekulaméretű szervesanyagok összes DOC koncentrációja $0,74 \text{ mg l}^{-1}$ -t (7,5%) tett ki a Keszthelyi-medencében és $1,18 \text{ mg l}^{-1}$ -t (16,3%) a Siófoki-medencében.

2003-ban az oldott szervesanyagok öt molekulaméret frakciójának DOC koncentráció részesedését vizsgáltuk a tó nyugati és keleti területén (>10000, 10000-3000, 3000-1000, 1000-500 és <500 Dalton). Az összes DOC koncentráció a tó nyugati területén $8,2 \text{ mg l}^{-1}$ míg a keleti területén $7,8 \text{ mg l}^{-1}$ volt (23. B ábra). A kisebb DOC méretfrakció (<500 Dalton) %-os részesedése a keleti és nyugati medencében megegyezett. A 3000-1000 D közötti frakció DOC koncentráció részesedése a keleti medencében 49,2% volt, a nyugatiban valamivel kevesebb, 37,6%-nak adódott. A 10000-3000 D közötti DOC frakciót a keleti medencében nem tudtuk kimutatni, míg a nyugati medencében 9%-ban voltak jelen (24. B ábra). Ha együtt értékeljük a <3000 Dalton frakciókat, ezek DOC koncentrációja $6,03 \text{ mg l}^{-1}$ (az összes DOC 72,9%-a) a nyugati medencében (Keszthelyi-medence) és alig több, $7,08 \text{ mg l}^{-1}$ (az összes DOC 90,3%-a) a keleti medencében (Siófoki-medence). Ekkor a 3000 Daltonnál nagyobb molekulaméretű szervesanyagok összes DOC koncentrációja $2,23 \text{ mg l}^{-1}$ -t (27,1%) tett ki a Keszthelyi-medencében és $0,75 \text{ mg l}^{-1}$ -t (9,7%) a Siófoki-medencében.



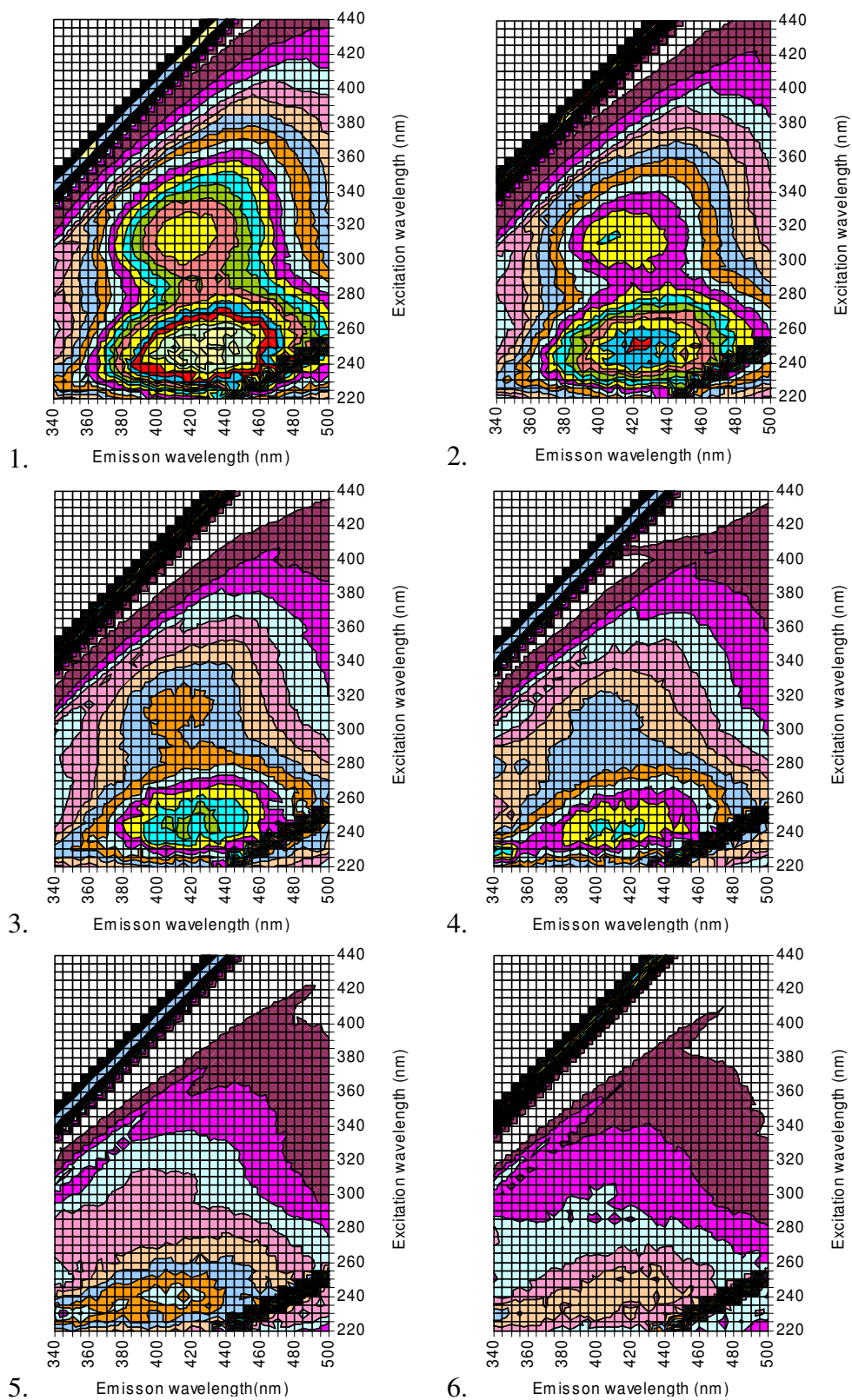
23. ábra Az oldott szervesanyagok molekulaméret frakcióinak DOC koncentráció részesedése a tó nyugati és keleti részén 1999-ben (A) és 2003-ban (B)



24. ábra Az oldott szervesanyagok molekulaméret frakcióinak %-os DOC koncentráció részesedése a tó nyugati és keleti részén 1999-ben (A) és 2003-ban (B)

4.2.3. 3-D fluoreszcencia spektrumok

Az oldott szervesanyagok fluoreszcens tulajdonságait a 3-D 'contour plot'-okra, a fluoreszcencia csúcsok számára, a relatív fluoreszcencia intenzitás nagyságára ($E_{x_{max}}/E_{m_{max}}$), valamint a csúcsok intenzitásának arányára alapoztuk. Két fluoreszcencia csúcsot találtunk a tó hossz tengelyének vizsgált pontjain a legkeletibb Siófoki-medence kivételével. A két csúcs $\lambda_{Ex} \approx 230-260$ nm és $300-320$ nm excitációs hullámhossz tartományban volt. Mindkét csúcs emissziós maximuma $400 - 450$ nm közé esett. A tó keleti medencéjében csak a rövidebb gerjesztési hullámhosszú csúcsot regisztráltuk, amelynek relatív fluoreszcencia intenzitása e téren csupán 25%-a volt a Zala folyó torkolatában mértnek. A két csúcs arányszáma - azon törésszel figyelembe véve ahol mindkét csúcs mérhető volt- 1,33-ról 1,66-ra nőtt (25. ábra).



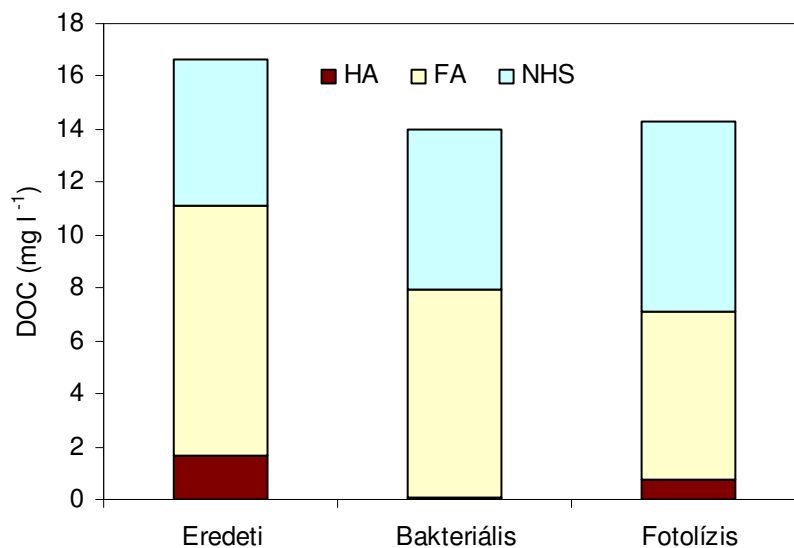
25. Oldott szervesanyagok 3-D fluoreszcens spektrumainak változása a Zala folyó torkolatától (1. hely) a Balaton hossztengele mentén (2. – 6. hely) 1999 nyarán

4.3. A Zala folyó oldott szervesanyagainak minőségi változása fotolitikus és mikrobiális bontás hatására

Kísérletesen vizsgáltuk az oldott szervesanyagok minőségi változását négyhetes mikrobiális illetve egyhetes fotolitikus bomlást követően a Zala folyó torkolatából 2004 nyarán vett vízmintákban. A kísérletek kezdetén és végén meghatároztuk a bakterioplankton abundanciát és biomasszát, a DOC koncentrációt, a DOC huminanyagoknak (fulvosavak és huminsavak) és nemhuminanyagoknak tulajdonítható hányadát, molekulaméret összetételét. Tanulmányoztuk az eredeti víz és a kapott frakciók humin természetét optikai és fluoreszcens mérésekkel.

4.3.1. DOC és humin frakcióinak koncentrációja

A kísérletek elején mért DOC koncentráció (26. ábra) a Zala folyó torkolatában $16,64 \text{ mg l}^{-1}$ értékről, mind bakteriális, mind fotokémiai bontás hatására csökkent, $2,63$ illetve $2,32 \text{ mg l}^{-1}$ -rel, ami a bakteriális bontásnál az eredeti DOC koncentráció $15,81 \%$ -át, míg fotokémiai bontásnál $13,94 \%$ -át jelenti, előbbi négy hét, utóbbi egy hét alatt valósult meg. A huminsavaknak (HA) és fulvosavaknak (FA) tulajdonítható DOC koncentráció mindkét kísérlet során csökkent, míg a nemhuminanyagoké (NHS) nőtt. Bakteriális bontás hatására a huminsavak koncentrációja jelentősen csökkent, $1,63 \text{ mg l}^{-1}$ -ről $0,11 \text{ mg l}^{-1}$ -re, míg a fulvosavak koncentrációváltozása kisebb mértékű volt, $9,51 \text{ mg l}^{-1}$ -ről $7,82 \text{ mg l}^{-1}$ -re csökkent. Ezzel szemben a NHS koncentrációja $5,5 \text{ mg l}^{-1}$ -ről $6,09 \text{ mg l}^{-1}$ -re nőtt. A fotokémiai bontásnál a huminsavak kevésbé fogytak, $1,63 \text{ mg l}^{-1}$ -ről $0,74 \text{ mg l}^{-1}$ -re, a fulvosavak viszont $9,51 \text{ mg l}^{-1}$ -ről $6,38 \text{ mg l}^{-1}$ -re változtak. A NHS-nak tulajdonítható DOC koncentráció e kísérletben $5,5 \text{ mg l}^{-1}$ -ről $7,20 \text{ mg l}^{-1}$ -re nőtt.

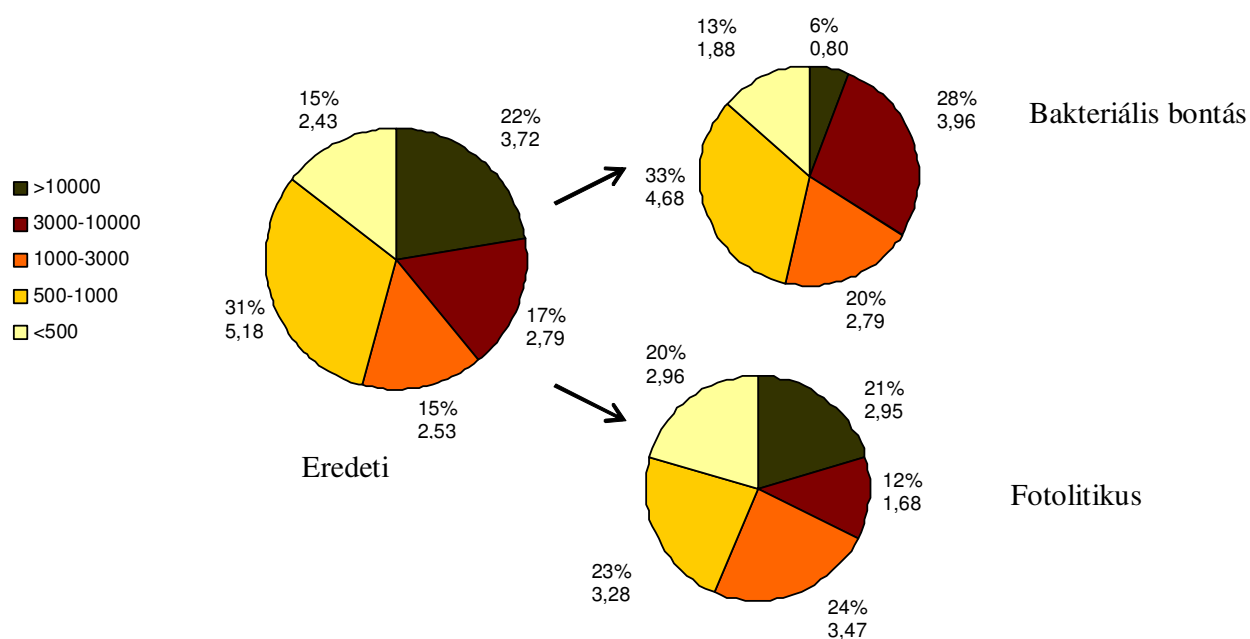


26. ábra Az oldott szerves szén frakciók: huminanyagok (fulvosavak, huminsavak) és a nemhuminanyagok koncentrációjának változása a Zala folyó torkolatában vett vízzel 2004 augusztusában végzett bakteriális és fotolitikus bontási kísérletekben

4.3.2. DOC molekulaméret eloszlása

A Zala folyó torkolatában vett vízben az oldott szervesanyagok molekulaméret frakciói (27. ábra) közül legnagyobb DOC koncentrációt a kiindulási vízben, illetőleg a két eltérő bomlási mechanizmust vizsgáló kísérlet végén is az 1000-500 D közötti mérettartományban találtuk. A kiindulási vízben ezen tartományban a koncentráció 5,18 mg l⁻¹ volt (31%-a DOC-nak). A legnagyobb, >10 kD frakcióban 3,72 mg l⁻¹ (22%), az ennél kisebb 10000-3000 D között 2,79 mg l⁻¹ (17%), 3000-1000 D között 2,53 mg l⁻¹ (15%) valamint a legkisebb, <500 D méretfrakcióban 2,43 mg l⁻¹ (15%) DOC koncentrációt mértünk. Bakteriális bontás hatására a legnagyobb DOC koncentráció csökkenést a >10 kD frakcióban figyeltünk meg, 3,72 mg l⁻¹-ről (22%) 0,80 mg l⁻¹-re (6%)-ra változott. Az egy hónapos inkubáció végén mért DOC koncentráció 10000-3000 D között 2,79 mg l⁻¹-ről (17%) 3,96 mg l⁻¹-re (28%), 3000-1000 D között 2,53 mg l⁻¹-ről (15%) 2,79 mg l⁻¹-re (20%) nőtt, míg 1000-500 D és <500 D frakciókban csökkent, sorrendben 5,18 mg l⁻¹-ről (31%) illetve 2,43 mg l⁻¹-ről (15%) 4,68 mg l⁻¹-re (33%) valamint 1,88 mg l⁻¹-re (13%). Fotolitikus bontás után a 10 kD-nál nagyobb és a 10000-3000 D közötti méretfrakciókban szintén koncentráció csökkenést tapasztaltunk, ezen értékek 3,72 mg l⁻¹-ről (22%) 2,95 mg l⁻¹-re (21%) valamint 2,79 mg l⁻¹-ről (17%) 1,68 mg l⁻¹-re (12%) csökkentek. A 3000-1000 D közötti

frakcióban itt is, úgy mint a bakteriális bontás során növekedést tapasztaltunk, 2,53 mg l⁻¹-ről (15%) 3,47 mg l⁻¹-re (23%). Az 1000-500 D tartományban a DOC 5,18 mg l⁻¹-ről (31%) 3,28 mg l⁻¹-re (23%) csökkent, míg <500 D-nál ismét nőtt 2,43 mg l⁻¹-ről (15%) 2,96 mg l⁻¹-re (20%). Összességében markáns eltérés mutatkozott a DOC méreteloszlásában a kísérletek végén. A legjelentősebb csökkenést a bakteriális bontás a legnagyobb >10 kD frakcióban okozott, ahol a koncentráció értéke 3,72 mg l⁻¹-ről 0,80 mg l⁻¹-re csökkent, míg a fotolízis az ennél kisebb 10000-3000 D és 1000-500 D frakciókban okozott változást, sorra 2,79 mg l⁻¹-ről 1,68 mg l⁻¹-re illetve 5,18 mg l⁻¹-ről 3,28 mg l⁻¹-re csökkentette a DOC koncentrációt.



27. ábra Elterő méretfrakciójú szervesanyagok DOC koncentrációjának változása a Zala folyó torkolatában 2004 augusztusában vett vízzel végzett bakteriális és fotolitikus bontási kísérletekben

4.3.3. Bakterioplankton abundancia és biomassza

A bakteriális bontás során az egy hónapos inkubáció végére a baktériumok abundanciája (1. táblázat) $1,78 \cdot 10^5$ sejt ml⁻¹-ről $9,02 \cdot 10^5$ sejt ml⁻¹-re nőtt. A baktériumszám tehát megnégyesződött. Az UV hatásnak kitett baktériumokat vizsgálva érdekes megállapításra jutottunk, miszerint a kontroll zalatorkolati vízben, amit UV fény nem ért, a baktériumszám

$5,28 \cdot 10^5$ sejt ml^{-1} volt, az UV kezelés után a baktériumszám jelentősen megnőtt, $12,65 \cdot 10^5$ sejt ml^{-1} -re. Ez összefüggésbe hozható azzal, hogy a szervesanyagok az UV hatására degradálódtak, így a baktériumok számára hozzáférhetőbbekké váltak. (Meg kell azonban jegyezni, hogy az alkalmazott mikroszkópos módszer alapján nem ismerhetők fel a ténylegesen aktív sejtek.) A baktériumok biomasszája az eredeti zalatorkolati vízben $15,14 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $98,39 \mu\text{g l}^{-1}$ -re változott az inkubáció végére, míg az UV hatásnak kitett víz esetén a kontrollban mért $36,1 \mu\text{g l}^{-1}$ érték $396,4 \mu\text{g l}^{-1}$ -re nőtt (1. Táblázat).

1. Táblázat A bakterioplankton abundanciája és biomasszája a Zala folyó torkolatában 2004 augusztusában vett vízzel végzett bakteriális és fotolitikus bontási kísérletekben

Kísérlet	Abundancia (sejt ml^{-1})	Biomassza ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Bakteriális és fotolitikus bontás kiindulás	$1,78 \cdot 10^5$	15
Bakteriális bontás inkubáció vége	$9,02 \cdot 10^5$	98
Fotolitikus bontás vége - sötét kontroll	$5,28 \cdot 10^5$	36
Fotolitikus bontás vége - fénykezelt	$12,65 \cdot 10^5$	396

4.3.4. DOC humintulajdonságai

Az eredeti zalatorkolati víz színintenzitása (2. Táblázat) 135 mg Pt l^{-1} volt, a bakteriális bontás során nem változott, míg a fotolízis hatására több mint felére, 59 mg Pt l^{-1} -re csökkent. Azaz, UV-sugárzás hatására a kromofor csoportok drasztikusan fogytak. Az eredeti vízben (és a bakteriális kísérletben) a $>3000 \text{ D}$ frakciók adták a színintenzitás mintegy 50%-át, ezzel szemben az UV-besugárzott vízben csupán 25%-ban járultak hozzá a színintenzitáshoz, ill. az $>10000 \text{ D}$ frakció szervesanyagai teljesen „kifakultak”, a Pt-szín kimutatási határ alatt volt. Ha az egyes méretfrakciókban a Pt-szín értékeket a DOC koncentrációra vonatkoztatva adjuk meg (mg Pt mg C^{-1}) és így teszünk összehasonlítást, szintén azt kapjuk, hogy az oldott szervesanyagok DOC koncentrációra vonatkoztatott színe fotolízis hatására minden méretfrakcióban 1,5-2-szeresére csökkent.

2. Táblázat A színintenzitás változása a Zala folyó torkolatában vett víz eltérő méretű szervesanyag frakcióiban 2004 augusztusában végzett fotolitikus bontási kísérletben

Szervesanyag- méretfrakciók	Színkoncentráció (mg Pt l ⁻¹)		Szén egységben kifejezett szín (mg Pt mg C ⁻¹)	
	Eredeti víz	UV-kezelt víz	Eredeti víz	UV-kezelt víz
Teljes	134,87	58,52	8,11	4,09
>10000 D	34,40	< 5,00	9,25	-
10000-3000 D	40,27	14,26	14,46	8,51
3000-1000 D	19,30	18,46	7,64	5,33
1000-500 D	21,81	9,23	4,21	2,82
<500 D	19,09	16,57	7,86	5,60

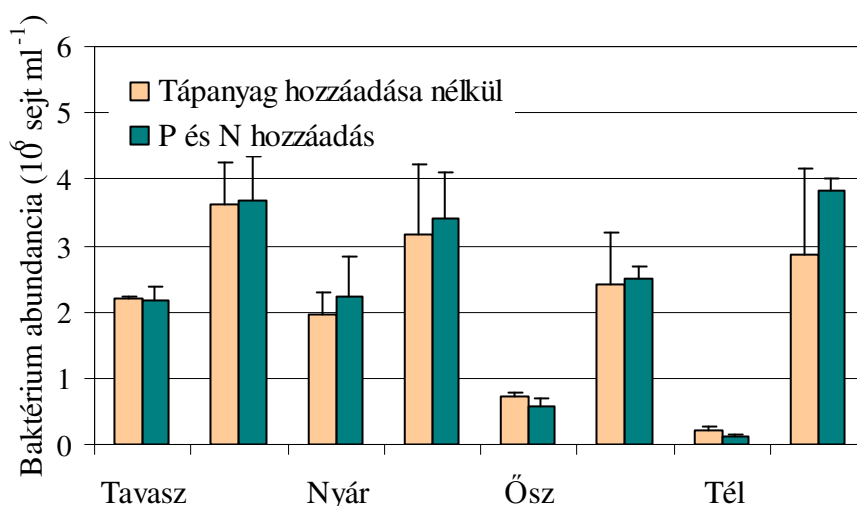
A relatív fluoreszcencia intenzitás csökkenését okozhatja mind a szervesanyag, mind a fluorofor csoportok koncentrációjának csökkenése. A fluoreszcencia intenzitás jelentős mértékben ugyancsak a fotolízis során csökkent. A kiindulási zalatorkolati vízben a huminvegyületekre jellemző két csúcs helye és intenzitása a következő: $\lambda_{\text{ex},1} = 245 \text{ nm}$, $I_1 = 218$, illetve $\lambda_{\text{ex},2} = 320 \text{ nm}$, $I_2 = 226$; fotolízist követően ugyanezen intenzitás értékek a következők voltak: $\lambda_{\text{ex},1} = 250 \text{ nm}$, $I_1 = 148$, illetve $\lambda_{\text{ex},2} = 320 \text{ nm}$, $I_2 = 145$. A gerjesztési színeképek arra utalnak, hogy a humin jelleg - a huminsavakra és fulvosavakra jellemző csúcsok - az UV kezelés során is megmaradt, csupán az intenzitásértékek csökkentek.

4. 4. Az oldott szerves szén (DOC) hozzáférhetősége tér és időbeli változásának kísérletes vizsgálata a Zala folyó torkolatában és a Balaton két eltérő medencéjében

Kísérletesen vizsgáltuk az oldott szervesanyagok bakteriális hozzáférhetőségét a Zala folyóból valamint a Balaton Keszthelyi- és Siófoki-medencéjéből évszakos gyakorisággal (2003 május- 2004 január között) vett vízmintákban. A három helyen és négy évszakban végzett kísérleteket eredeti és tápelemdúsított (P és N) szériákkal is elvégeztük az esetleges tápelemlimitáció miatt. A négyhetes kísérletek kezdetén és végén meghatároztuk a bakterioplankton mennyiségét, a DOC koncentrációt. Mértük továbbá a DOC huminanyagoknak (fulvosavak és huminsavak) és nemhuminanyagoknak tulajdonítható hányadát valamint a színkoncentrációt a kiindulási vízben. A kísérletek során kapott mérési eredményeket a Függelék 1. (Zala folyó torkolat); Függelék 2. (Keszthelyi-medence); Függelék 3. (Siófoki-medence) táblázatokban foglaltuk össze.

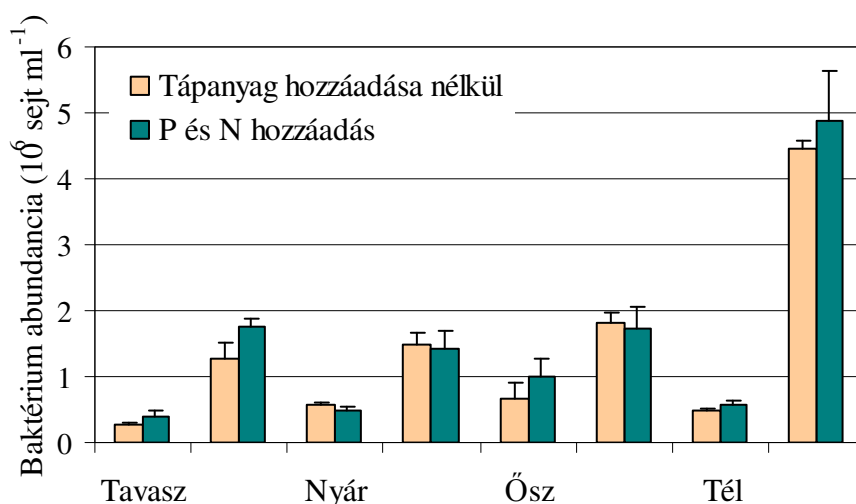
4.4.1. A baktériumok abundanciája

A Zala folyó torkolatában tavasszal a baktériumszám a következőképpen változott (az első értékek minden esetben a tápelemhozzáadás nélküli eredeti vízzel, a második a tápelemdúsított vízzel végzett kísérletek eredményeit jelentik): $2,19 \pm 0,04 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} és $2,16 \pm 0,21 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -es kezdeti értékekről az eredeti vízben $3,62 \pm 0,63 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re szervesetlen tápanyag (+N+P) hozzáadás során $3,68 \pm 0,66 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re nőtt. Nyáron hasonló változásról beszélhetünk, mikor a kezdeti értékek $1,95 \pm 0,33 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} és $2,24 \pm 0,60 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} , az inkubáció végén pedig $3,15 \pm 1,07 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} , valamint tápelem dúsítás hatására $3,42 \pm 0,69 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} . Ősszel a kísérlet végére a baktérium sejtszám közel megnégyesződött, a kezdeti $0,71 \pm 0,07 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} (eredeti) és $0,56 \pm 0,14 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} (+N+P) $2,42 \pm 0,77 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re illetve $2,51 \pm 0,16 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re nőtt. Legnagyobb mértékű abundancia növekedést a tél folyamán találtunk, mikor ezen értékek $0,20 \pm 0,08 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} (eredeti) illetve $0,12 \pm 0,03 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} (+N+P)-ről $2,87 \pm 1,29 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re, azaz közel tízszeresére, valamint $3,84 \pm 0,18 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re, közel harmincszorosára nőttek (28. ábra). (A továbbiakban is az első érték a szervesetlen tápelem dúsítás nélküli, a második a tápelemdúsított (+N+P) variánsokra vonatkozik.)



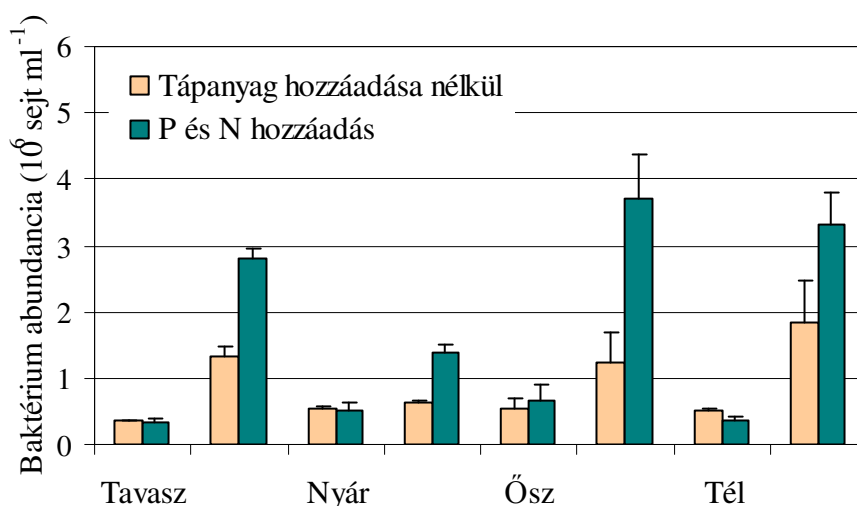
28. ábra A baktériumok abundanciája ($n = 3$; átlag $\pm$ SD) a Zala folyó torkolatában vett vízmintákkal végzett hozzáférhetőségi kísérletek során a kísérlet kezdetén és végén az eredeti valamint a szerves tápelemekkel dúsított variánsokban

A Keszthelyi-medencében vett vízben tavasszal számottevő baktérium sejtszám növekedés nem történt, sem az eredeti vízben, sem tápanyagbevitel során. Itt az abundancia a következőképp alakult, $0,26 \pm 0,05 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} és $0,38 \pm 0,09 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} kezdeti, valamint $1,28 \pm 0,22 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} és $1,77 \pm 0,09 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} végső abundancia értéket kaptunk. Nyáron és ősszel ehhez hasonló sejtszám növekedést tapasztaltunk, mikor ezen értékek $0,57 \pm 0,03 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} és $0,48 \pm 0,06 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -ről $1,47 \pm 0,20 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} illetve $1,43 \pm 0,27 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re nőttek. A nyár folyamán tehát szintén nem mutatkozott különbség a N és P hozzáadás nélküli valamint az inorganikus tápanyagdúsított variánsokban. Ősszel a következő értékeket kaptunk; kiindulás: $0,65 \pm 0,26 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} és $1,00 \pm 0,27 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} , az inkubáció végén pedig $1,82 \pm 0,27 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} valamint $1,72 \pm 0,32 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} . Télen mindkét esetben jelentős változást tapasztaltunk, mikor a sejtszám $0,48 \pm 0,02 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} és $0,56 \pm 0,06 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -ről $4,46 \pm 0,11 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re valamint $4,88 \pm 0,75 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re, azaz közel tízszeresére nőtt. A tó ezen területén az inorganikus tápelemek szempontjából tápanyag limitáltság nem lépett fel, a baktériumszám növekedése a tápelem dúsítás valamint a szerves tápelemek hozzáadása nélkül is hasonlóan mutatkozott (29. ábra).



29. ábra A baktériumok abundanciája ($n = 3$; átlag $\pm$ SD) a Keszthelyi-medencében vett vízmintákkal végzett hozzáférhetőségi kísérletek során a kísérlet kezdetén és végén az eredeti valamint a szervesetlen tápelemekkel dúsított variánsokban

Szezonális kísérleteink során a baktériumszám a Siófoki-medence vizében tavasszal szervesetlen tápelemek hozzáadása nélkül $0,34 \pm 0,02 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -ről a kísérlet végére $1,32 \pm 0,15 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re változott, míg N és P hozzáadására a kezdeti $0,31 \pm 0,06 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -ről $2,81 \pm 0,12 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re, azaz csaknem tízszeresére növekedett. Nyáron a kezdeti sejtszám $0,52 \pm 0,06 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} , illetve $0,51 \pm 0,11 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} volt, ami a kísérlet végére előbbi esetben csak kevésbé, $0,64 \pm 0,02 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re, míg tápelemek hozzáadására jelentősen, $1,39 \pm 0,11 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re megnőtt. Ősszel a kiindulási sejtszám $0,55 \pm 0,14 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} valamint $0,65 \pm 0,24 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} volt, ami az inkubáció végére szignifikánsan változott, $1,24 \pm 0,44 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re illetőleg $3,70 \pm 0,66 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re. Télen mind a tápelem dúsítás nélküli, mind a tápelem dúsított variáns esetén jelentős sejtszám növekedést tapasztaltunk, a kezdeti $0,51 \pm 0,04 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} valamint $0,35 \pm 0,06 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} a negyedik hét végére $1,85 \pm 0,61 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re illetve $3,31 \pm 0,46 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -re, azaz itt csaknem tízszeresére nőtt (30. ábra). Ez azt sugallja, hogy a tó ezen területén a baktériumok szaporodása tápanyaglimitált.



30. ábra A baktériumok abundanciája ($n = 3$; átlag $\pm$ SD) a Siófoki medencében vett vízmintákkal végzett hozzáférhetőségi kísérletek során a kísérlet kezdetén és végén az eredeti valamint a szervesetlen tápelemekkel dúsított variánsokban

A négyhetes kísérletek során tapasztalt sejtszámnövekményt a Függelék 1., 2., 3. Táblázataiban foglaltuk össze. A Zala folyó torkolatában és a Keszthelyi-medencében a baktériumszám növekedését illetően jelentős különbséget nem találtunk a tápelem dúsítás hatására, a tó ezen területén tehát elegendő mennyiségben vannak jelen a szervesetlen tápelemek. A legalacsonyabb sejtszám növekedést a Zala folyóban nyáron tapasztaltuk ($1,20 \cdot 10^6$ valamint $1,18 \cdot 10^6$) míg a legmagasabbat ($2,67 \cdot 10^6$ valamint $3,72 \cdot 10^6$) télen (Függelék 1. Táblázat). Ehhez hasonlóan, a Keszthelyi-medencében is a legalacsonyabb baktériumszám növekedést nyáron ($0,90 \cdot 10^6$; $0,95 \cdot 10^6$) míg a legmagasabbat ($3,97 \cdot 10^6$; $4,32 \cdot 10^6$) télen kaptuk (Függelék 2. Táblázat). A baktériumszám növekedés szignifikánsan különbözött a Siófoki-medencében vett vízmintáknál a szervesetlen tápelemmel dúsított variánsokban szemben az eredeti vízhez képest ($P = 0,00006$ tavasz, $P = 0,00015$ nyár, $P = 0,00375$ ősz, $P = 0,01331$ tél). Legkevesbé nyáron, tápanyagok hozzáadása nélkül változott a baktériumszám ($0,11 \cdot 10^6$), míg legnagyobb növekedést ősszel, tápanyag hozzáadás hatására kaptunk ($3,05 \cdot 10^6$) (Függelék 3. Táblázat).

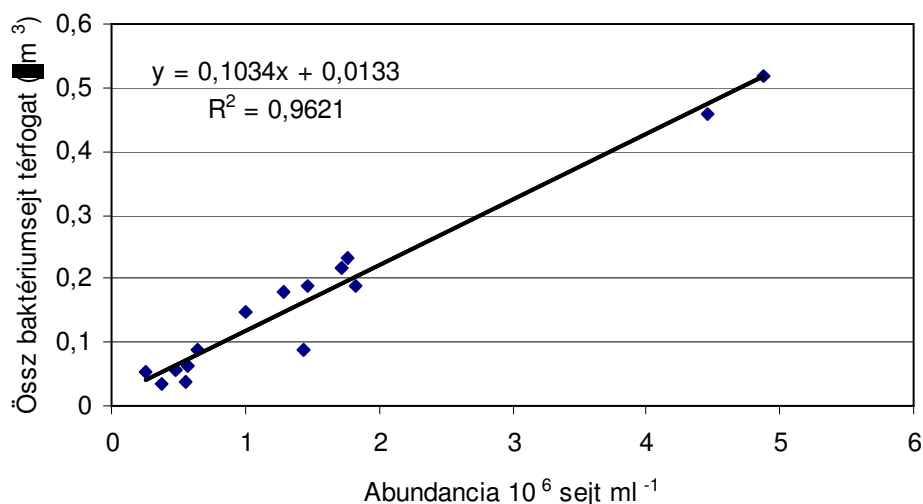
A sejtek átlagos térfogata a Zala folyó esetén $0,05$ - $0,3 \mu\text{m}^3$ közé esett, a legtöbb sejt térfogata $0,1 \mu\text{m}^3$ -nek adódott. A baktériumok méretében szezonális különbséget nem tapasztaltunk, kivéve májusban, mikor a baktériumok mérete a többi évszakhhoz viszonyítva nagyobbak adódtak. A baktériumok össztérfogata a Zala folyóban volt a legnagyobb,

kiinduláskor (0. nap) $11840\text{--}636532\ \mu\text{m}^3$ közé esett, míg a kísérlet végén (28. nap) $132459\text{--}827214\ \mu\text{m}^3$ közötti értékeket kaptunk. A térfogatnövekmény $0,08\text{--}0,3 \cdot 10^6\ \mu\text{m}^3$ közé esett (Függelék 1. Táblázat).

A Keszthelyi-medence vizében a sejtek átlagos térfogata $0,06\text{--}0,2\ \mu\text{m}^3$ közé tehető, a legtöbb sejt térfogata itt is, hasonlóan a Zala folyóhoz $0,1\ \mu\text{m}^3$ volt. Az össztérfogat $36220\text{--}147637\ \mu\text{m}^3$ (0. nap), valamint $88863\text{--}518656\ \mu\text{m}^3$ közötti volt (28. nap). A térfogatnövekedés ekkor $0,03\text{--}0,4\ \mu\text{m}^3$ közé esett (Függelék 2. Táblázat).

A Siófoki-medence vizében a baktériumsejtek térfogata $0,05\text{--}0,21\ \mu\text{m}^3$ volt, a legtöbb sejt itt is, hasonlóan a másik két helyhez $0,1\ \mu\text{m}^3$ volt. A sejtek össztérfogata $22060\text{--}71385\ \mu\text{m}^3$ (0. nap) illetve $129235\text{--}464811\ \mu\text{m}^3$ (28. nap) közé esett, a térfogatnövekedés $0,004\text{--}0,4\ \mu\text{m}^3$ -nek adódott (Függelék 3. Táblázat).

Egyébként az össz sejttérfogat a baktériumszámmal szoros összefüggést mutatott a Keszthelyi-medencében (31. ábra), a Siófoki-medencében ($R^2 = 0,8970$), míg a Zala folyó torkolatában a sejttérfogatok jobban szórtak ($R^2 = 0,4666$).



31. ábra Összefüggés az abundancia valamint a szumma baktériumsejt térfogat között a Keszthelyi-medencében vett vízmintákkal végzett kísérletekben

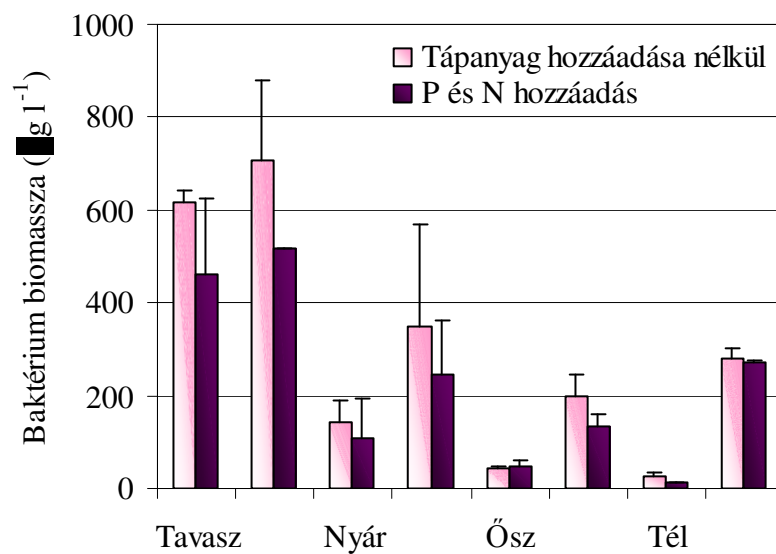
4.4.2. A baktériumok biomasszája

A Zala folyó torkolatában a baktériumok biomasszája tavasszal a kísérlet kezdetén és végén mind tápelemek hozzáadása nélkül, mind hozzáadás során is hasonlóan nagy értéket mutatott, sorra $618 \pm 27\ \mu\text{g l}^{-1}$ -t, mely $705 \pm 103\ \mu\text{g l}^{-1}$ -re nőtt, valamint $463 \pm 162\ \mu\text{g l}^{-1}$ -t, mely $517 \pm 2\ \mu\text{g l}^{-1}$ -re változott. Nyáron alacsonyabb értékeket kaptunk, melyek a négyhetes

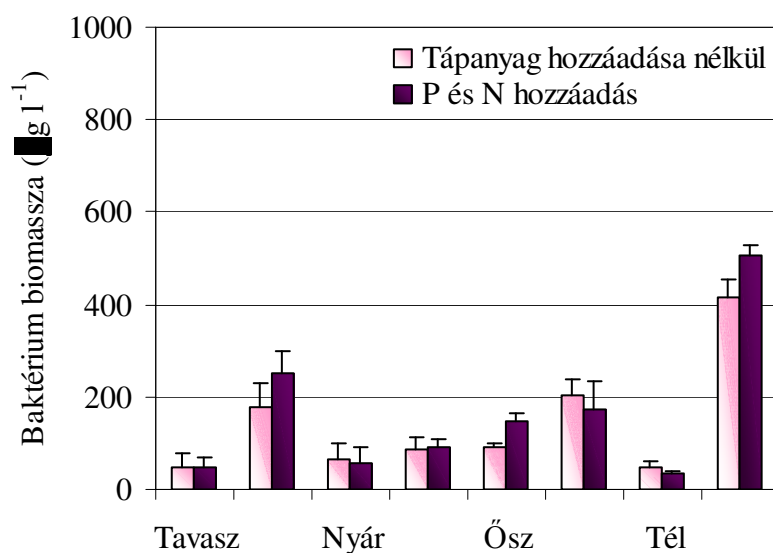
inkubáció végére következőképp alakultak, $141 \pm 49 \mu\text{g l}^{-1}$ változott $351 \pm 219 \mu\text{g l}^{-1}$ -re, valamint $107 \pm 86 \mu\text{g l}^{-1}$ nőtt $245 \pm 116 \mu\text{g l}^{-1}$ -re. Ősszel azonban a kezdeti $45 \pm 2 \mu\text{g l}^{-1}$ $198 \pm 46 \mu\text{g l}^{-1}$ -re, illetve a $49 \pm 12 \mu\text{g l}^{-1}$ $132 \pm 29 \mu\text{g l}^{-1}$ -re nőtt. Legnagyobb biomassza növekedést télen tapasztaltunk, mikor a tápelem hozzáadás nélküli kísérleti variánsokban $26 \pm 9 \mu\text{g l}^{-1}$ több mint tízszeresére nőtt, $280 \pm 21 \mu\text{g l}^{-1}$ -re, a dúsítás során pedig a kezdeti $11 \pm 3 \mu\text{g l}^{-1}$ $271 \pm 5 \mu\text{g l}^{-1}$ -re változott, azaz az inkubáció végére közel egyforma biomassza értéket kaptunk mindkét esetben (32. ábra).

A Keszthelyi-medence vizében a baktérium biomassza értékek tavasszal a következőképpen alakultak, $49 \pm 29 \mu\text{g l}^{-1}$ illetve $48 \pm 21 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $179 \pm 50 \mu\text{g l}^{-1}$ valamint tápelem dúsítás hatására $249 \pm 49 \mu\text{g l}^{-1}$ -re változtak. Nyáron közel hasonló értékeket kaptunk a kísérlet elején és végén, $64 \pm 33 \mu\text{g l}^{-1}$ kezdeti és $87 \pm 25 \mu\text{g l}^{-1}$ kísérlet végi biomassza koncentrációt, míg tápelemek adagolására a kezdeti $56 \pm 35 \mu\text{g l}^{-1}$ megnőtt $89 \pm 20 \mu\text{g l}^{-1}$ -re. Ősszel jelentősebb változást tapasztaltunk, amikor a biomassza $90 \pm 9 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $203 \pm 35 \mu\text{g l}^{-1}$ -re, valamint N és P pótlás mellett $148 \pm 18 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről csupán $173 \pm 62 \mu\text{g l}^{-1}$ -re nőtt. Télen jelentős különbség mutatkozott a kezdeti és végső baktérium biomassza értékek között, sorra $48 \pm 10 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $417 \pm 37 \mu\text{g l}^{-1}$ -re valamint $36 \pm 5 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $508 \pm 22 \mu\text{g l}^{-1}$ -re nőtt a baktérium biomassza (33. ábra).

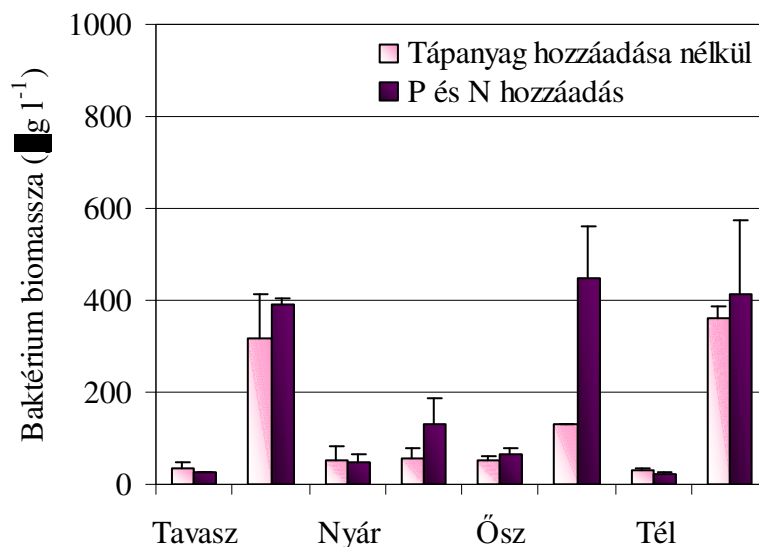
A baktériumok biomasszája a Siófoki-medencében tavasszal mind a tápelem hozzáadása nélküli, mind pedig a szerves tápelemekkel dúsított kísérleti variánsokban szignifikánsan megnőtt, $33 \pm 14 \mu\text{g l}^{-1}$ illetve $25 \pm 3 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $319 \pm 93 \mu\text{g l}^{-1}$ valamint $392 \pm 11 \mu\text{g l}^{-1}$ -re. Nyáron jelentősebb biomassza növekedést csak a N és P hozzáadásával kaptunk, $49 \pm 15 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $129 \pm 56 \mu\text{g l}^{-1}$ -re. Tápelemek hozzáadása nélkül a biomassza értékek a kísérlet elején és végén közel azonosak voltak, $53 \pm 29 \mu\text{g l}^{-1}$ és $56 \pm 21 \mu\text{g l}^{-1}$. Ezzel szemben ősszel a kezdeti $54 \pm 7 \mu\text{g l}^{-1}$ -es biomassza érték $129 \pm 2 \mu\text{g l}^{-1}$ -re nőtt szerves tápelemek hozzáadása nélkül, míg tápelem dúsítás hatására a biomassza közel nyolcszorosára nőtt, $66 \pm 11 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $448 \pm 111 \mu\text{g l}^{-1}$ -re. Télen mindkét esetben szignifikáns ($P < 0,001$) növekedést tapasztaltunk, sorra $31 \pm 5 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $359 \pm 30 \mu\text{g l}^{-1}$ -re, valamint szerves tápelemek hatására $21 \pm 5 \mu\text{g l}^{-1}$ -ről $413 \pm 162 \mu\text{g l}^{-1}$ -re (34. ábra).



32. ábra A baktériumok biomasszája ($n = 3$; átlag $\pm$ SD) a Zala folyó torkolatában vett vízmintákkal végzett hozzáférhetőségi kísérletek során a kísérlet kezdetén és végén az eredeti valamint a szerves tápelemekkel dúsított variánsokban



33. ábra A baktériumok biomasszája ($n = 3$; átlag $\pm$ SD) a Keszthelyi-medencében vett vízmintákkal végzett hozzáférhetőségi kísérletek során a kísérlet kezdetén és végén az eredeti valamint a szerves tápelemekkel dúsított variánsokban



34. ábra A baktériumok biomasszája ($n = 3$; átlag $\pm$ SD) a Siófoki-medencében vett vízmintákkal végzett hozzáférhetőségi kísérletek során a kísérlet kezdetén és végén az eredeti valamint a szervesetlen tápelemekkel dúsított variánsokban

4.4.3. DOC hozzáférhetőség

A Zala folyó torkolatában a baktériumok számára hozzáférhető DOC (a DOC koncentráció csökkenés alapján számított) tavasztól télig csökkent, szervesetlen tápelemek pótlása esetén nem különbözött. (Az első értékek minden esetben a tápelemhozzáadás nélküli eredeti vízzel, a második a tápelemdúsított vízzel végzett kísérletek eredményeit jelentik.) Tavasszal $1,54 \pm 0,36 \text{ mg l}^{-1}$ és $1,56 \pm 0,52 \text{ mg l}^{-1}$; nyáron $1,73 \pm 0,42 \text{ mg l}^{-1}$ és $1,57 \pm 0,35 \text{ mg l}^{-1}$; ősszel $1,43 \pm 0,37 \text{ mg l}^{-1}$ és $1,45 \pm 0,49 \text{ mg l}^{-1}$ volt. Télen $1,46 \pm 0,07 \text{ mg l}^{-1}$ volt az eredeti vízben, míg szervesetlen N és P hozzáadásának hatására a hozzáférhető DOC kissé megnőtt, $1,86 \pm 0,28 \text{ mg l}^{-1}$ -re. A BDOC a Zala folyó torkolati vizében $1,43\text{--}1,86 \text{ mg l}^{-1}$ (9-14%) (Függelék 1. Táblázat) közé esett.

A Keszthelyi-medence vizében a BDOC a tápelem pótlás nélkül és tápelemekkel egyaránt $0,41\text{--}0,82 \text{ mg l}^{-1}$ (4-9%) között mozgott (Függelék 2. táblázat). Tavasszal $0,50 \pm 0,09 \text{ mg l}^{-1}$ és $0,74 \pm 0,31 \text{ mg l}^{-1}$, nyáron $0,56 \pm 0,32 \text{ mg l}^{-1}$ és $0,65 \pm 0,08 \text{ mg l}^{-1}$, ősszel $0,82 \pm 0,26 \text{ mg l}^{-1}$ valamint $0,63 \pm 0,06 \text{ mg l}^{-1}$ volt a hozzáférhető DOC. Télen kaptuk a legkisebb BDOC értékeket, $0,41 \pm 0,28 \text{ mg l}^{-1}$ -t illetve $0,42 \pm 0,12 \text{ mg l}^{-1}$ -t.

A baktériumok számára hozzáférhető oldott szerves szén mennyisége a tó nyugati területe felől keletre haladva csökkent. A Siófoki-medencében tavasszal és nyáron a tápelemek hozzáadása nélkül a BDOC $0,09 \pm 0,10 \text{ mg l}^{-1}$ és $0,52 \pm 0,20 \text{ mg l}^{-1}$ volt, míg szervesetlen N és P hozzáadása során $0,25 \pm 0,10 \text{ mg l}^{-1}$ és $0,70 \pm 0,22 \text{ mg l}^{-1}$. Tápelem dúsítás hatására tehát kétszeresére nőtt a baktériumok számára hozzáférhető DOC mennyisége. Ősszel és télen közel hasonló értékeket kaptunk, a szervesetlen tápelemek pótlása ekkor nem befolyásolta a baktériumok által hozzáférhető szén mennyiségét. Tápelem pótlása nélkül $0,30 \pm 0,22 \text{ mg l}^{-1}$ valamint $0,36 \pm 0,18 \text{ mg l}^{-1}$, míg N és P hatására $0,34 \pm 0,16 \text{ mg l}^{-1}$ és $0,30 \pm 0,03 \text{ mg l}^{-1}$ volt a BDOC értéke. Így a Siófoki-medencében a biológiailag hozzáférhető szén $0,09\text{-}0,70 \text{ mg l}^{-1}$ (1-7%) (Függelék 3. Táblázat) közé esett.

A biológiailag hozzáférhető szerves szén, mint a baktérium szén (BC) növekmény/oldott szerves szén (DOC) hányados, a Zala folyó torkolati vizében (Függelék 1. Táblázat) 1,5 és 5,9 közötti volt az abundancia (BC_n), míg 1,3 és 5,2 közötti a biomassza (BC_v) alapján számolva. A Keszthelyi-medence vizében (Függelék 2. Táblázat) a BC_n/DOC arányszámok 1,4-8,9 valamint BC_v/DOC arányszámok 1,6-10,9 szélső értékek közé estek. A Siófoki-medence vizében (Függelék 3. Táblázat) a BC/DOC arányszámok még tágabb intervallumot öleltek fel, így BC_n/DOC 0,25-7,1 valamint a BC_v/DOC 0,11-11,6 közötti volt. Megegyezően az abundancia növekménynél tapasztaltakhoz a Siófoki-medencében szignifikánsan nagyobb volt minden évszakban ($P = 0,00239$ tavasz, $P = 0,00015$ nyár, $P = 0,00374$ ősz, $P = 0,01325$ tél) a BC_n/DOC hányados a tápelemdúsításos (N+P) variánsokban az eredeti BC_n/DOC hányadosokhoz képest. Ami az évszakos különbségeket illeti, legnagyobb BC/DOC hányadost minden vizsgált vízben télen kaptuk.

4.4.4. DOC frakciók és Pt-szín

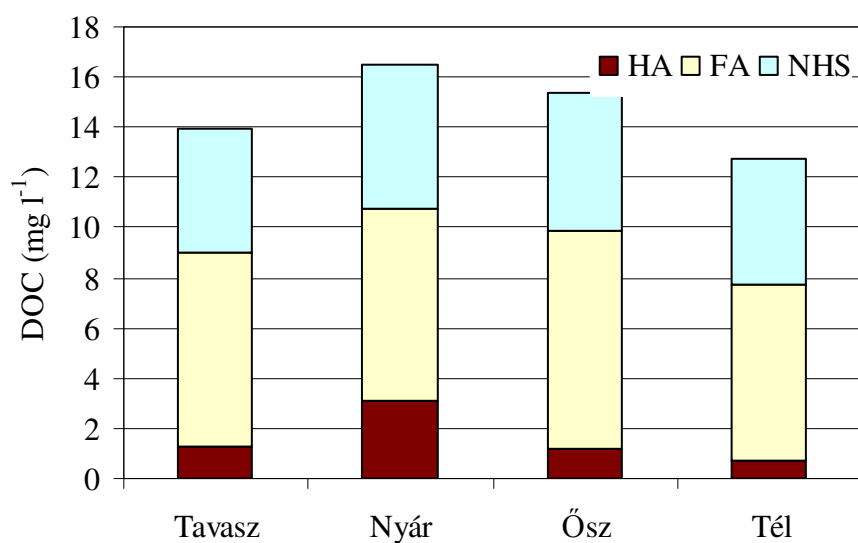
A Zala folyó torkolatában nyáron mértük a legnagyobb, $95,44 \text{ mg Pt l}^{-1}$ és télen a legkisebb $71,10 \text{ mg Pt l}^{-1}$ színkoncentrációt. A Keszthelyi-medencében nyáron kaptuk a legkisebb, $11,53 \text{ mg Pt l}^{-1}$, míg télen a legmagasabb, $19,08 \text{ mg Pt l}^{-1}$ színintenzitás értéket. A Siófoki-medencében tavasszal és ősszel a színkoncentráció ($< 5 \text{ mg Pt l}^{-1}$) nem volt regisztrálható, mely télre $9,85 \text{ mg Pt l}^{-1}$ -re nőtt csupán. A víz színintenzitása a tóban nyugatról keletre haladva csökkent. A hozzáférhetőségi kísérletek kiindulásakor mért Pt-szín koncentráció értékeket a 3. táblázatban adtuk meg.

3. Táblázat. A víz barna színintenzitása (Pt-szín) a hozzáférhetőségi kísérletek kezdetén (n = 3; átlag $\pm$ SD)

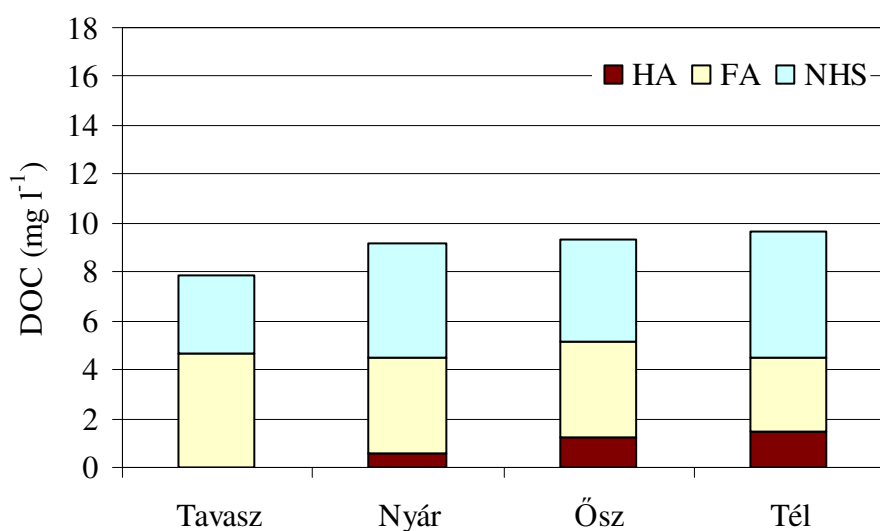
Mintavételi hely	Pt-szín (mg Pt l ⁻¹)			
	Tavaszi	Nyári	Őszi	Téli
Zala folyó torkolata	81,17 $\pm$ 2,5	95,44 $\pm$ 1,7	87,88 $\pm$ 2,1	71,10 $\pm$ 1,2
Keszthelyi-medence	13,21 $\pm$ 0,7	11,53 $\pm$ 0,5	12,37 $\pm$ 0,4	19,08 $\pm$ 0,8
Siófoki-medence	< 5	9,02 $\pm$ 0,2	< 5	9,85 $\pm$ 0,3

A Zala folyó torkolatában mért DOC koncentrációk minden évszakban magasabbak voltak a Balaton két medencéjében kapott értékeknél. Tavasszal 13,95 mg l⁻¹-t mértünk, melyből a huminanyagok (HS) 8,99 mg l⁻¹-t (64%), ezen belül a fulvosavak (FA) 7,71 mg l⁻¹-t míg a huminsavak (HA) 1,28 mg l⁻¹-t tették ki.. Nyáron volt a legmagasabb DOC koncentráció, 16,45 mg l⁻¹, ekkor volt a HS részesedése is a legnagyobb, mintegy 10,79 mg l⁻¹ (66%). A FA mennyisége a tavaszi értéknek felelt meg, 7,72 mg l⁻¹, de a HA koncentrációja jelentősen megnőtt, 3,07 mg l⁻¹ lett. Ez a legmagasabb HA koncentráció érték, amit a kísérleti vizekben mértünk. Ősszel a DOC koncentráció 15,34 mg l⁻¹ volt, a HS mennyisége nem nagyon változott a nyári értékhez képest, 9,85 mg l⁻¹-re (64%). A FA koncentrációja megnőtt, 8,68 mg l⁻¹-re, a HA-é jelentősen csökkent a nyári értékhez viszonyítva 1,17 mg l⁻¹-re. Télen mértük a legkisebb DOC koncentrációt, 12,74 mg l⁻¹-t, mikor a HS 7,73 mg l⁻¹-t (61%) tették ki. A FA mennyisége maradt a többi évszakra megfelelő, 7,03 mg l⁻¹, a HA lecsökkentek 0,70 mg l⁻¹-re (35. ábra).

A Keszthelyi-medencében tavasszal a DOC koncentráció 7,84 mg l⁻¹, melyből a HS 4,64 mg l⁻¹ (59%) tették ki. A FA 4,61 mg l⁻¹ míg a HA 0,035 mg l⁻¹ koncentrációval voltak jelen. Nyárra a DOC koncentráció 9,13 mg l⁻¹-re nőtt, a HS és ezen belül a FA koncentrációja azonban a tavaszi értékekhez képest csökkent, míg a HA mennyisége nőtt. Ezen értékek sorra 4,49 mg l⁻¹ (49%), 3,89 mg l⁻¹ valamint 0,6 mg l⁻¹. Ősszel a DOC koncentráció tovább nőtt, 9,35 mg l⁻¹-re, mind a HS, mind pedig az egyes frakciók koncentrációja is növekedett. A HS 5,16 mg l⁻¹ (55%), a FA 3,96 mg l⁻¹ a HA 1,2 mg l⁻¹ értékre változtak. Télen mértük a legmagasabb DOC koncentrációt, 9,69 mg l⁻¹-es értékkel, a HS részesedése 4,46 mg l⁻¹ (46%), amikor a FA 2,98 mg l⁻¹, valamint a HA 1,48 mg l⁻¹ volt (36. ábra).



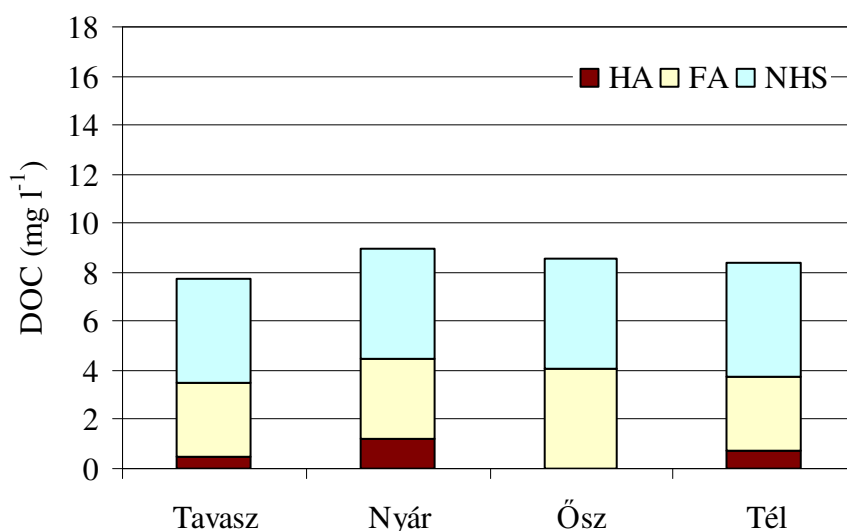
35. ábra Az oldott szerves szén (DOC) frakcióinak részesedése a Zala folyó torkolatában a hozzáférhetőségi kísérletek kezdetén (NHS: nem huminanyagok, FA: fulvosavak, HA: huminsavak)



36. ábra Az oldott szerves szén (DOC) frakcióinak részesedése a Keszthelyi-medence vizében a hozzáférhetőségi kísérletek kezdetén (NHS: nem huminanyagok, FA: fulvosavak, HA: huminsavak)

A legalacsonyabb DOC értékeket a Siófoki-medencében mértük, a legkisebb DOC koncentrációt tavasszal kaptuk, $7,70 \text{ mg l}^{-1}$ -t. Itt a huminanyagok (HS) koncentrációja $3,53 \text{ mg l}^{-1}$ volt (46%), ebből a fulvosavak (FA) $3,06 \text{ mg l}^{-1}$ -t, a huminsavak (HA) $0,47 \text{ mg l}^{-1}$ -t

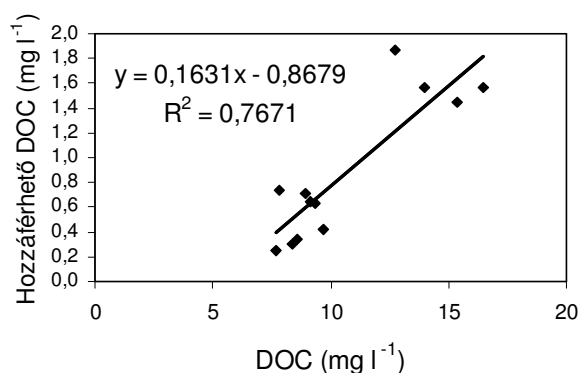
tettek ki. Nyárra a DOC koncentráció $8,96 \text{ mg l}^{-1}$ -re emelkedett, melyből $4,46 \text{ mg l}^{-1}$ (50%) a huminanyagok szénének tulajdonítható. Ezen belül a FA koncentrációja $3,26 \text{ mg l}^{-1}$, míg a HA koncentrációja $1,2 \text{ mg l}^{-1}$ volt. Az ősz folyamán is hasonló DOC koncentrációt mértünk, $8,56 \text{ mg l}^{-1}$ -t, ebből a HS $4,09 \text{ mg l}^{-1}$ (48%) volt. Ekkor azonban a HA jelenléte szinte elhanyagolhatónak mondható, $0,02 \text{ mg l}^{-1}$, míg a FA $4,07 \text{ mg l}^{-1}$ -t tették ki. Télen a DOC mennyisége ugyancsak maradt az előző évszakoknál mért érték körül, $8,38 \text{ mg l}^{-1}$ -nek adódott, melyből a HS $3,77 \text{ mg l}^{-1}$ (45%), ezen belül a FA $3,01 \text{ mg l}^{-1}$ -nek, a HA viszont az őszi értékhez képest nagyobb, $0,76 \text{ mg l}^{-1}$ -nek adódtak (37.ábra). Az oldott szerves szén (DOC) koncentráció, hasonlóan a Pt-szín koncentrációhoz, a tó nyugati területe felől keletre haladva csökkent.



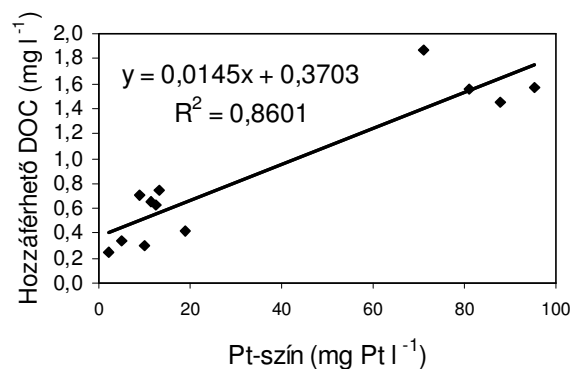
37. ábra Az oldott szerves szén (DOC) frakcióinak részesedése a Siófoki-medence vizében a hozzáférhetőségi kísérletek kezdetén (NHS: nem huminanyagok, FA: fulvosavak, HA: huminsavak)

4.4.5. Összefüggés a BDOC és a humin tulajdonságok között

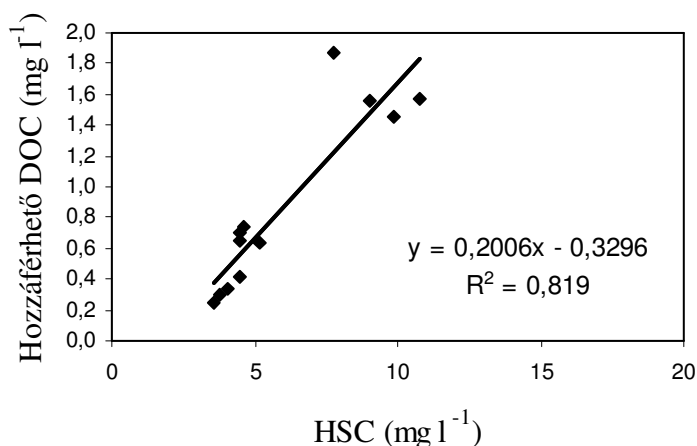
Kísérleteink során szoros ($P < 0,001$) összefüggést találtunk a DOC koncentráció és a biológiailag hozzáférhető DOC koncentráció között (38. ábra), valamint a Pt-szín koncentráció és hozzáférhető DOC koncentráció között (39. ábra).



38. ábra Összefüggés az oldott szerves szén koncentráció valamint a biológiailag hozzáférhető oldott szerves szén koncentráció között a Zala folyó torkolatában és a Balaton két medencéjében



39. ábra Összefüggés a Pt-szín koncentráció valamint a biológiailag hozzáférhető oldott szerves szén koncentráció között a Zala folyó torkolatában és a Balaton két medencéjében



40. ábra Összefüggés a huminanyagok koncentrációja valamint a hozzáférhető oldott szerves szén koncentráció között a Zala folyó torkolatában és a Balaton két medencéjében

A huminanyagok koncentrációjának növekedésével a DOC hozzáférhetősége is szignifikánsan ($P < 0,001$) nőtt (40. ábra). Ami az egyes huminanyag frakciókat illeti, a huminsavaknak, fulvosavaknak és nemhuminanyagoknak tulajdonítható DOC koncentráció növekedésével a BDOC koncentráció nőtt, azonban az összefüggés nem volt szignifikáns.

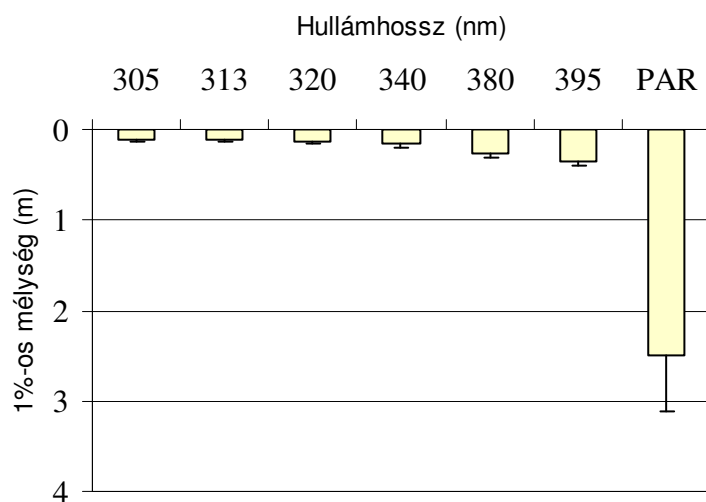
4. 5 Az oldott szervesanyagok hatása a vízalatti UV-klíma alakítására a Zala folyó torkolatában és a Balaton különböző medencéiben

A méréseket 2003-ban májustól októberig kétheti gyakorisággal a tó hossz tengelye mentén 6 ponton végeztük: Siófoki-medence Balatonfűzfő térsége, Siófoki-medence Tihany térsége, Balatonszemesi-medence, Szigligeti-medence, Keszthelyi-medence, Zala folyó torkolata. Mértük a vízalatti fényintenzitást és a fényabszorbeáló tényezők: lebegőanyagok, algák (klorofill-a), huminanyagok (Pt-szín) koncentrációját.

4.5.1 Vízalatti sugárzás (UV-B, UV-A és PAR)

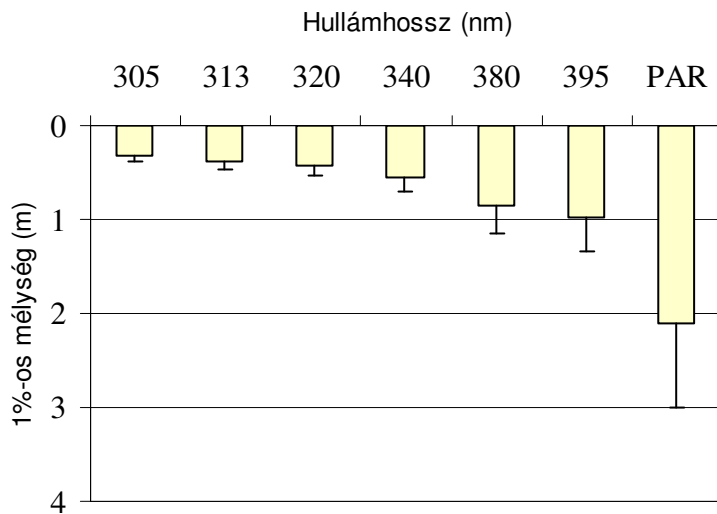
A Zala folyó torkolatában a fotoszintetikusan aktív sugárzás (PAR) vertikális extinkciós koefficiens értéke az $1,14$ és $2,52 \text{ ln m}^{-1}$ intervallumot ölelte fel. Az ultraibolya-sugárzás hullámhossz tartományában az extinkciós koefficiens drámaian, $7,3 - 24,6$ -szeresére nőtt. Már az UV-A tartomány legalacsonyabb hullámhosszán, 340 nm -en az értékek $19,3$ és $34,6 \text{ ln m}^{-1}$ intervallumot ölelnek fel, 305 nm -en pedig a tartomány $35 - 60 \text{ ln m}^{-1}$ (Függelék 4. Táblázat). Bár a PAR 1%-os átlagmélysége $2,5 \text{ m}$ maradt, az UV sugárzás elhanyagolható mértékben hatolt le a víztestbe, UV-A sugárzás $0,34 - 0,16 \text{ m}$, az UV-B sugárzás $0,13 - 0,1 \text{ m}$ (41. ábra).

A fényméréssel párhuzamosan in situ mértük a víz hőmérsékletet, meghatároztuk a lebegőanyagok, a klorofill-a, valamint a Pt-szín koncentrációkat. A Zala folyó torkolatában a három tényező közül a színkoncentráció átlagértéke a legnagyobb, $90 \pm 10,7 \text{ mg Pt l}^{-1}$, a lebegőanyagoké $4,32 \pm 1,8 \text{ mg l}^{-1}$ míg a klorofill-a koncentráció átlag $9 \pm 8,2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ (Függelék 5. Táblázat).



41. ábra Az eltérő hullámhosszú sugárzás (n = 10; átlag $\pm$ SD) 1%-os ($Z_{1\%}$) lehatolási mélysége a Zala folyó torkolatában 2003-ban

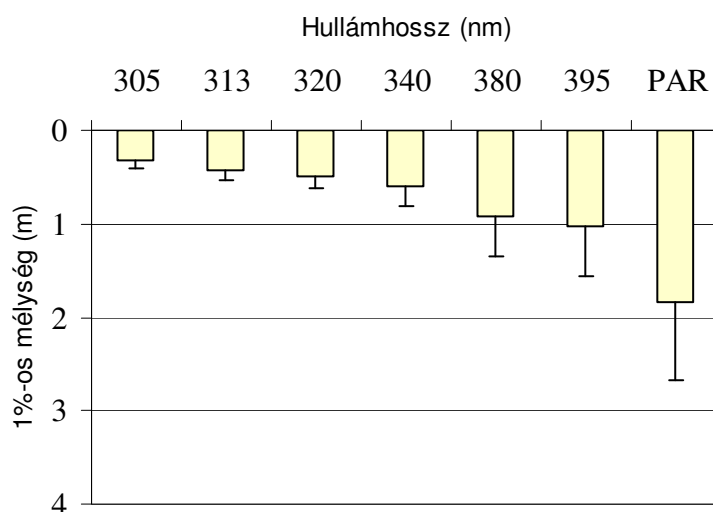
A Keszthelyi-medencében a PAR vertikális extinkciós koefficiens értéke az 1,19 és 4,28 $\ln m^{-1}$ intervallumot ölelte fel. Az UV-sugárzás hullámhossz tartományában az extinkciós koefficiens 2,4 - 7,1-szeresére nőtt. A legkisebb, 305 nm-es hullámhossznál az értékek a Zala folyó torkolatához képest csökkentek (10,6 és 23,9 $\ln m^{-1}$) (Függelék 6. Táblázat). A PAR átlagos 1%-os mélysége 2,11 m volt, az UV sugárzás 1%-os lehatolási mélysége kissé nőtt a Zala torkolathoz képest: UV-A sugárzás 1 – 0,56 m, az UV-B sugárzás 0,4–0,3 m volt (42. ábra).



42. ábra Az eltérő hullámhosszú sugárzás (n = 11; átlag $\pm$ SD) 1%-os ($Z_{1\%}$) lehatolási mélysége a Keszthelyi-medencében 2003-ban

A Keszthelyi-medencében a lebegőanyagok mennyisége volt a legtöbb, átlag $25,9 \pm 18,3 \text{ mg l}^{-1}$, a víz Pt-szín koncentrációja $11,2 \pm 1,4 \text{ mg l}^{-1}$ volt a klorofill-a koncentráció igen alacsony, $9 \pm 8,6 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ -nek adódott (Függelék 7. Táblázat).

A Szigligeti-medencében a PAR vertikális extinkciós koefficiens értéke többször is elérte a 3 ln m^{-1} -t, az értékek intervalluma $1,31$ és $3,98 \text{ ln m}^{-1}$ volt. Az UV-sugárzás hullámhossz tartományában az extinkciós koefficiens $1,9$ - $6,3$ -szorosára nőtt, azonban a legkisebb, 305 nm -es hullámhossznál, intervallumuk $9,8$ és $19,5 \text{ ln m}^{-1}$ közötti volt (Függelék 8. Táblázat). A PAR átlagos 1% -os mélysége $1,8 \text{ m}$ volt. Az UV-A sugárzás $1 - 0,6 \text{ m}$ mélyre, az UV-B sugárzás $0,5 - 0,3 \text{ m}$ mélyre hatolt le (43. ábra).

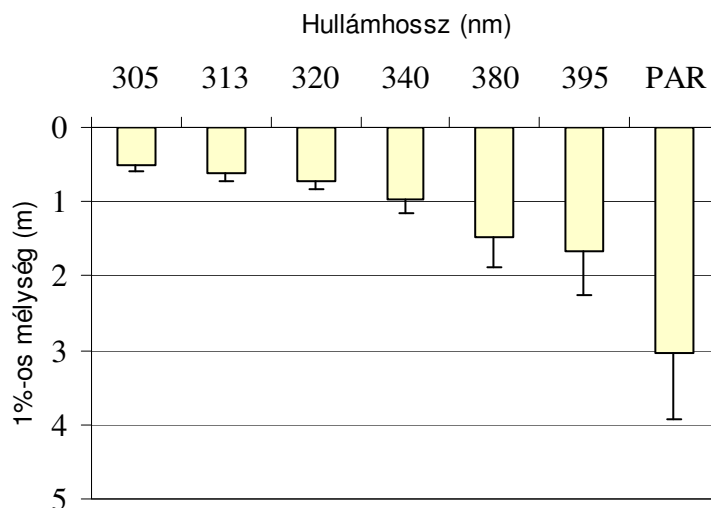


43. ábra Az eltérő hullámhosszú sugárzás ($n = 12$; átlag $\pm$ SD) 1% -os ($Z_{1\%}$) lehatolási mélysége a Szigligeti-medencében 2003-ban

A Szigligeti-medencében a lebegőanyagok koncentrációja tovább nőtt, $30,5 \pm 19,0 \text{ mg l}^{-1}$ átlagértéket kaptunk. A klorofill-a koncentráció átlaga a tó középső medencéjében mért értékkel közel megegyezett, $16,7 \pm 12,1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ -nek adódott. A víz színe is hasonló volt a Balatonszemesi-medencében kapott értékhez, itt $9,1 \pm 3,1 \text{ mg l}^{-1}$ -es átlag Pt-szín koncentrációt kaptunk (Függelék 9. Táblázat).

A Balatonszemesi-medencében a PAR vertikális extinkciós koefficiens értéke $0,9$ és 2 ln m^{-1} intervallumot ölelt fel. Az UV-sugárzás hullámhossz tartományában az extinkciós koefficiens $1,7$ - $6,3$ szorosára nőtt, a legkisebb, 305 nm -es hullámhossznál az értékek szűkebb tartományba

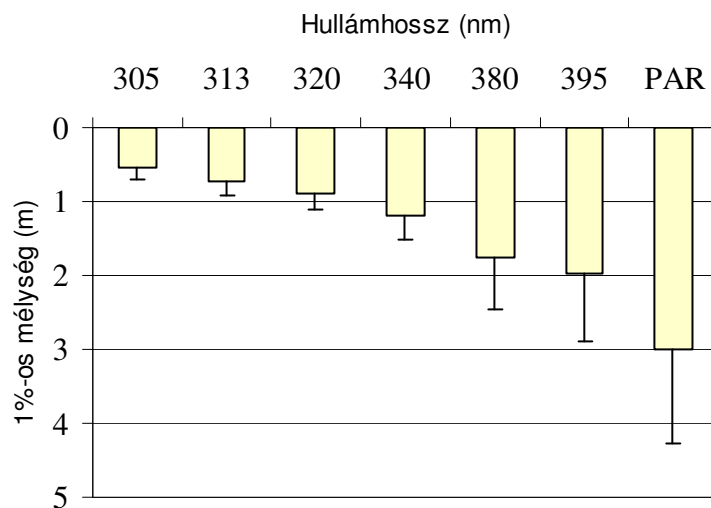
(7,37 és 10,69 $\ln \text{ m}^{-1}$) estek (Függelék 10. Táblázat). Itt is átlagosan 3 m mélyre hatolt le (az eufotikus mélység lehet nagyobb, mint a tómeder fizikai mélysége) a PAR, az UV sugárzás lehatolási mélysége azonban a Szigligeti-medencében tapasztalathoz képest nőtt. Az UV-A sugárzás 1,7 – 1 m mélyre, az UV-B sugárzás 0,7 – 0,5 m mélyre hatolt le (44. ábra).



44. ábra Az eltérő hullámhosszú sugárzás ($n = 11$; átlag $\pm$ SD) 1%-os ($Z_{1\%}$) lehatolási mélysége a Balatonszemesi-medencében Balatonakali térségében 2003-ban

A Balatonszemesi-medencében is a vizsgált paraméterek közül a lebegőanyagok aránya volt a döntő, $16,2 \pm 6,5 \text{ mg l}^{-1}$ -es értékkel. A klorofill-a koncentráció átlaga hasonló a Szigligeti- és Keszthelyi-medencében kapott értékekhez $12,5 \pm 11,8 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, míg a Pt-szín koncentráció a tó ezen területén is igen alacsony, $7,4 \pm 1,7 \text{ mg l}^{-1}$ (Függelék 11. Táblázat).

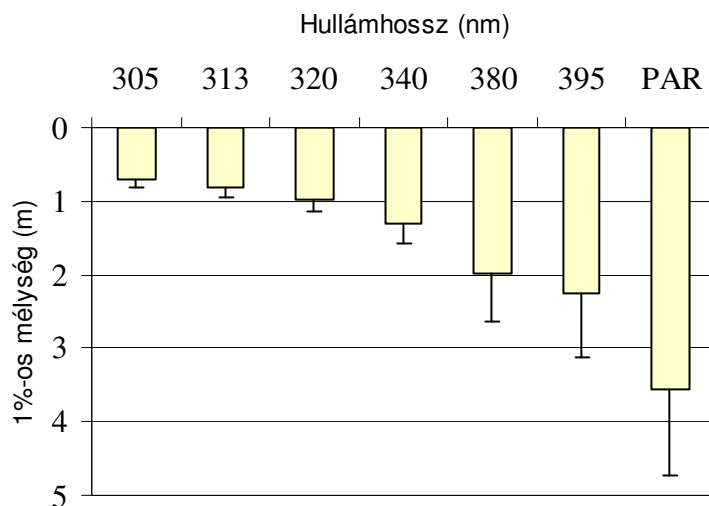
A Siófoki-medencében Tihany térségében a PAR vertikális extinkciós koefficiens értéke leggyakrabban 1 és $1,5 \ln \text{ m}^{-1}$ közé esett, a legkisebb érték $0,86 \ln \text{ m}^{-1}$, a legnagyobb $4,85 \ln \text{ m}^{-1}$ volt. Ez utóbbi extrém értéket viharos időben kaptuk. A hullámhossz csökkenésével az extinkciós koefficiens 1,7-6,3-szorosára nőtt, a legkisebb, 305 nm-es hullámhossznál $5,06$ és $10,64 \ln \text{ m}^{-1}$ intervallumot ölelt fel, de viharban, amikor a lebegőanyagok koncentrációja jelentősen megnőtt $27,32 \ln \text{ m}^{-1}$ -re nőtt (Függelék 12. Táblázat). A hullámhossz csökkenésével arányosan csökkent az a mélység, ahová a fény 1%-a még lehatol. Tihanynál átlagosan 3 m mélyre hatolt le a PAR sugárzás, az UV-A sugárzás (a hosszabbtól a rövidebb hullámhossz felé haladva) 2 – 1,2 m mélyre, míg az UV-B sugárzás 0,9 – 0,5 m mélyre volt képes lehatolni (45. ábra).



45. ábra Az eltérő hullámhosszú sugárzás (n = 15; átlag $\pm$ SD) 1%-os ($Z_{1\%}$) lehatolási mélysége a Siófoki-medencében Tihany térségében 2003-ban

A Pt-szín koncentráció Tihanynál is sokszor kimutatási határ alatt volt, a klorofill-a koncentráció átlaga $5,9 \pm 4,2 \mu\text{g l}^{-1}$, a lebegőanyagok $13,5 \pm 6,3 \text{ mg l}^{-1}$ -es átlagértékekkel voltak jelen (Függelék 13. Táblázat).

A Siófoki-medencében Balatonfüzfő térségében a fotoszintetikusan aktív sugárzás (PAR 400-700 nm) vertikális extinkciós koefficiens értéke leggyakrabban szintén 1 és $1,5 \text{ ln m}^{-1}$ között változott, a legkisebb érték $0,78 \text{ ln m}^{-1}$, a legnagyobb $2,15 \text{ ln m}^{-1}$ volt. A hullámhossz csökkenésével az extinkciós koefficiens 1,7-5,8-szorosára nőtt, a legkisebb, 305 nm-es hullámhossznál $5,13$ és $8,31 \text{ ln m}^{-1}$ intervallumot ölelt fel (Függelék 14. Táblázat). A hullámhossz csökkenésével arányosan csökkent az a mélység, ahová a fény 1%-a még lehatol. Így legmélyebbre, 3,5 m mélyre hatolt le a PAR sugárzás, az UV-A sugárzás (a hosszabbtól a rövidebb hullámhossz felé haladva) 2,2 – 1,3 m mélyre, míg az UV-B sugárzás 1 – 0,7 m mélyre volt képes lehatolni (46. ábra).

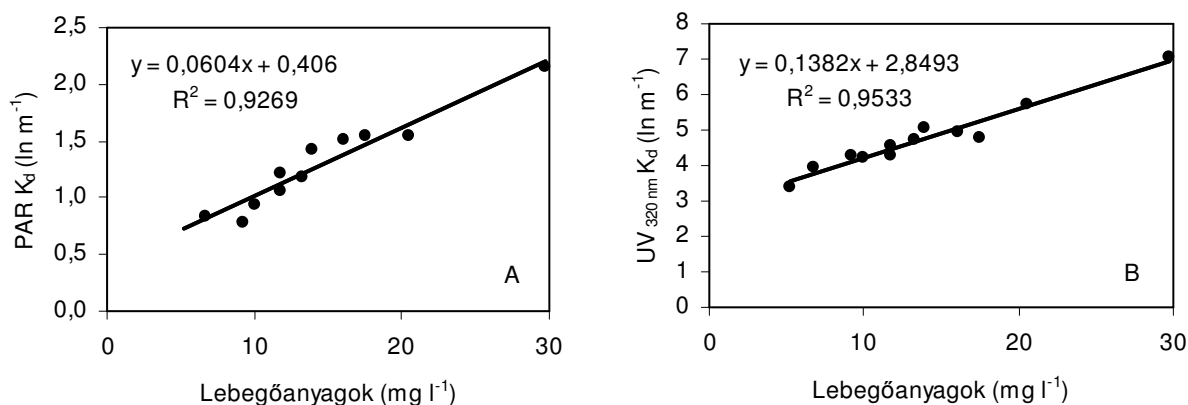


46. ábra Az eltérő hullámhosszú sugárzás ($n = 12$; átlag $\pm$ SD) 1%-os ($Z_{1\%}$) lehatolási mélysége a Siófoki-medencében Balatonfüzfő térségében 2003-ban

A Siófoki-medencében Balatonfüzfőnél mindhárom vizsgált tényező értékei alacsonyak, a színátlag kimutatási határ alatti ($< 5 \text{ mg Pt l}^{-1}$), a klorofill-a koncentráció $5,7 \pm 4,7 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, a lebegőanyagok koncentrációja $13,8 \pm 6,6 \text{ mg l}^{-1}$ (Függelék 15. Táblázat).

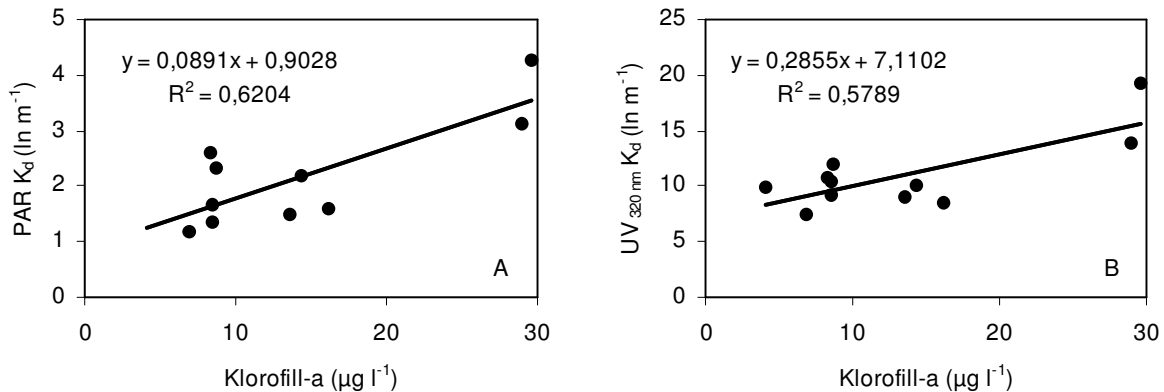
4.5.2 A fényabszorpció tényezők szerepe

A Siófoki-medencében, mivel a színátlag kimutatási határ alatti ($< 5 \text{ mg l}^{-1}$), a klorofill-a koncentráció szintén nagyon alacsony, nem meglepő, hogy a lebegőanyagok határozzák meg alapvetően a vízalatti fényklímát, függetlenül a sugárzás hullámhosszától (47. A, B ábra).



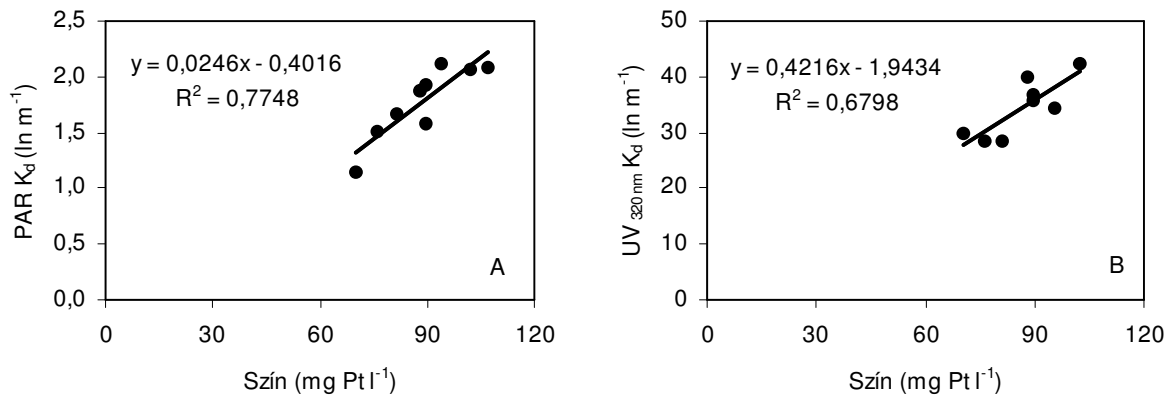
47. ábra Összefüggés a lebegőanyagok koncentrációja valamint a PAR (A) és az UV (B) sugárzás vertikális extinkciós koeficiens értékei között a Siófoki-medencében Balatonfüzfő térségében 2003-ban

A Keszthelyi-medence területén a viszonylag nagy lebegőanyag koncentráció ellenére a klorofill-a és az extinkciós koefficiens értékek között szoros összefüggést mutattunk ki (48. A, B ábra).



48. ábra Összefüggés a klorofill-a koncentráció valamint a PAR (A) és az UV (B) sugárzás vertikális extinkciós koefficiens értékei között a Keszthelyi-medencében 2003-ban

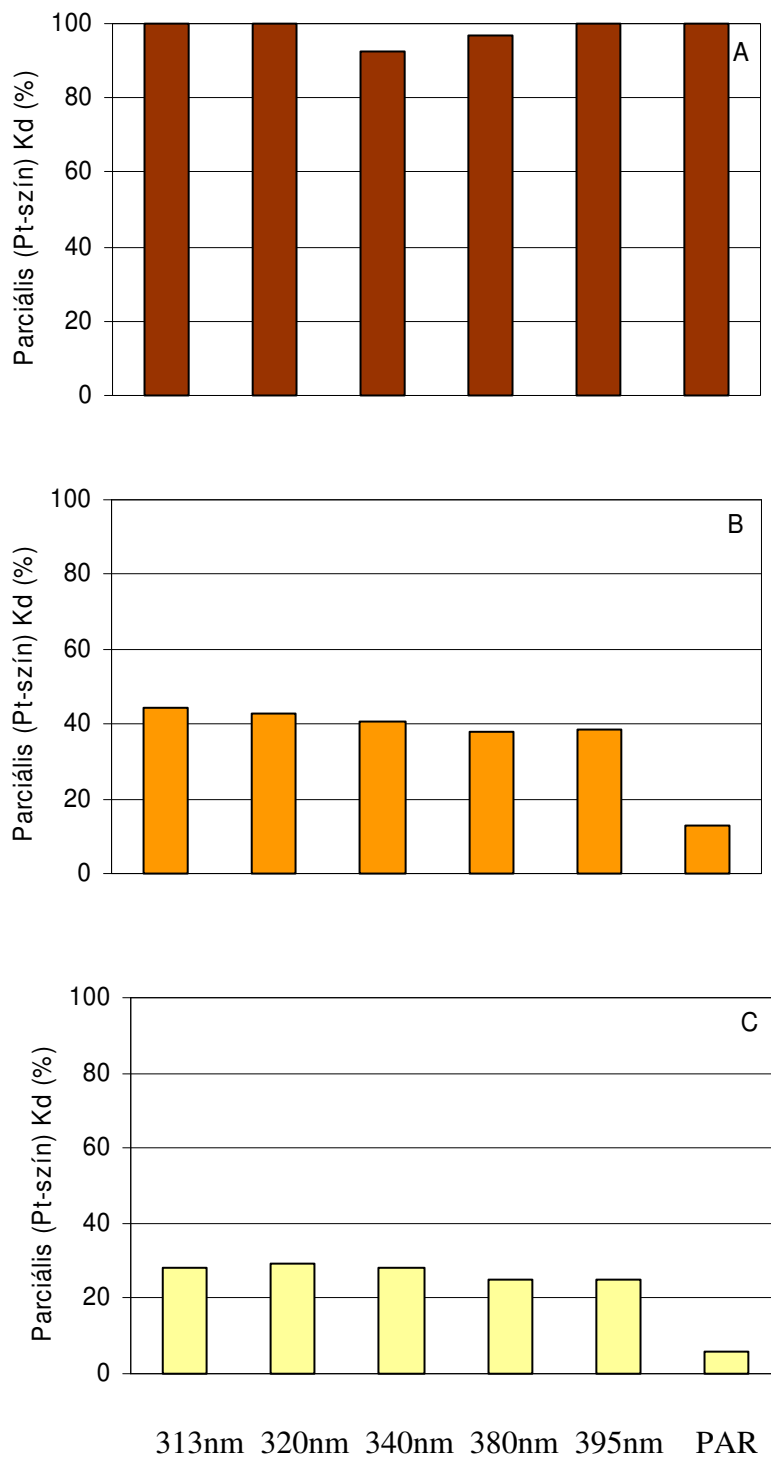
A Zala folyó torkolatában meghatározó volt az oldott huminanyagok szerepe a vízalatti fényklíma alakításában, így a Pt-szín növekedésével az extinkciós koefficiens nőtt (49. A, B ábra).



49. ábra Összefüggés a szín koncentráció valamint a PAR (A) és az UV (B) sugárzás vertikális extinkciós koefficiens értékei között a Zala folyó torkolatában 2003-ban

A Pt-szín és az extinkciós koefficiens értékek között hullámhosszonként az alábbi empirikus modelleket kaptuk:

$$\begin{aligned}
 313 \text{ nm: } & y = 0,486x - 3,4394 \quad R^2 = 0,5157 \\
 320 \text{ nm: } & y = 0,4216x - 1,9434 \quad R^2 = 0,6798 \text{ (49. B ábra)} \\
 340 \text{ nm: } & y = 0,3023x + 3,8946 \quad R^2 = 0,8139 \\
 380 \text{ nm: } & y = 0,1832x + 0,5446 \quad R^2 = 0,8318 \\
 395 \text{ nm: } & y = 0,1607x - 0,9949 \quad R^2 = 0,8776 \\
 \text{PAR: } & y = 0,0246x - 0,4016 \quad R^2 = 0,7748 \text{ (49. A ábra)}
 \end{aligned}$$



50. ábra A színes szervesanyagoknak tulajdonítható parciális extinkciós koefficiens értékek %-os részesedése a Zala folyó torkolatában (A) a Keszthelyi-medencében (B) és a Siófoki-medencében (C).

A regressziós koeficiens értékek megadják a Pt-egységnyi K_d -t. A Pt-szín adatok ismeretében a színes szervesanyagoknak tulajdonítható parciális K_d értékek kiszámíthatók. Az így nyert eredmények azt mutatják, hogy a Zala folyó torkolatában (50. A ábra) a K_d alakítását minden hullámhosszon szinte kizárólag a szervesanyagok határozzák meg. A Balaton Keszthelyi-medencéjében (50. B ábra) az ultraibolya hullámhossz tartományban 40% körüli (45%-tól 38%), a PAR esetében 13% a szervesanyagok részesedése a fénykioltásban. A Siófoki-medencében (50. C ábra) 29% - 25% a szervesanyagoknak tulajdonítható K_d , míg a PAR vonatkozásában szinte elhanyagolható, 6%.

5. Eredmények megbeszélése, következtetések

5. 1. Meteorológiai és hidrológiai tényezők hatása a Zala folyó oldott szerves szén terhelésére

A Zala folyó, mint a Balaton legjelentősebb befolyója, a Balatont érő allochton szervesanyag terhelés fő forrása. A Balaton vízutánpótlásának közel 50%-át a Zala folyó adja, mely mielőtt a Balatonba ömlene, keresztül folyik a Kis-Balaton tározókon. A tározókat azzal a céllal létesítették, hogy visszatartsák a Zala folyó által szállított, az algák szaporodását elősegítő tápelemeket, így elsősorban a foszfort. Vizsgálatok igazolták, hogy a Kis-Balaton tározók működése óta a Balatont (elsősorban a Keszthelyi-medencét) a Zala folyó útján számottevő oldott huminanyag terhelés éri (V.-BALOGH & VÖRÖS, 1996).

A Kis-Balaton 18 km²-es felső tározóját 1985 nyarán nyitották meg. Ez a tározó alapvetően nyíltvízes terület, ahol a Zala folyóval érkező növényi tápanyagterhelés planktonikus algákba épül és az üledék köti meg, ugyanakkor lebegő hordalékát is lerakja. Az alsó tározó 16 km²-es részterülete 1993 óta üzemel, melynek túlnyomó részét összefüggő nádasállomány borítja. Itt a felső tározóban képződött algák a nádas árnyékoló hatása, vagyis a fényhiány miatt elpusztulnak és kiüledésnek (VÖRÖS *et al.*, 1996; VÖRÖS *et al.*, 2003).

Korábbi vizsgálatok igazolták, hogy a Kis-Balaton alsó tározóját elhagyó, a Balaton irányában továbbító víz döntően oldott szerves szén frakciót (95%) tartalmaz – a partikulált szerves szén hányad elhanyagolható - melynek jelentős hányadát (75%) a huminanyagok adják (V.-BALOGH *et al.*, 2003). A Zala folyó humifikáltsága kiemelhető abban a vonatkozásban is, hogy a huminanyag frakciók megoszlását elemezve itt találtuk a legnagyobb arányban (25%) a huminsavakat, amelyek a humifikációs folyamat előrehaladottabb fázisát képviselik (V.-BALOGH *et al.*, 2001).

Ugyanakkor a Zala folyó torkolatában az oldott szerves szén terhelés a csapadékos 2004-es évben (2617 tonna/év) jelentősen meghaladta az aszályos 2003-ban (1138 tonna/év) mért értéket. Eredményeink szerint a Zala folyó torkolatában az oldott szerves szén koncentrációja az aszályos 2003-as évben 15 mg l⁻¹ körüli volt, ezzel szemben a csapadékos 2004-es évben tavasszal 20 mg l⁻¹ fölé került, majd az ősz során is 15 mg l⁻¹ fölé maradt.

Szoros pozitív összefüggést találtunk a hőmérséklet és a DOC koncentráció között mindkét évben. A klimatikus és hidrológiai kondicionáltság fontos tényező a vízgyűjtő területekről bemosódó szerves szén szempontjából, egyrészt befolyásolja annak mennyiségét,

másrészt a szervesanyagok *in situ* fogyását vagy átalakulását (CURTIS & SCHINDLER 1997). Ugyancsak szoros ($P < 0,001$) pozitív összefüggést találtunk a DOC koncentráció és a víz színe között.

A legtöbb folyó esetén a szervesanyagok koncentrációja a vízhozammal, következésképpen az évszakokkal is változik (TATE & MEYER, 1983), gyakran pozitív összefüggést mutatva a vízhozammal. Esetünkben ugyan sem a Pt-szín, sem pedig a DOC koncentráció nem mutatott szignifikáns pozitív korrelációt a napi középvízhozammal, de e változók a vízhozammal csökkenést sem mutattak.

Az eredményekből az következik, hogy a folyó bő vízhozama 2004-ben nagyobb szerepet játszott a szervesanyagok Kis-Balatonból való kioldásában, mint koncentrációjuk felhígításában.

5. 2. Az oldott szervesanyagok minőségi változása a tóban

A Balatonba jutott (és részben ott képződött) oldott szervesanyagok mennyiségi, de főleg minőségi átalakuláson mennek át a Zala folyó torkolatától a kifolyásig megtett út során a hosszanti kiterjedésű tóban. A szervesanyagok döntően oldott formában vannak jelen, a partikulált forma előfordulása csupán 6-18% (V.-BALOGH *et al.*, 2003).

1999-ben és 2003-ban a DOC koncentráció hasonló térbeli változást mutatott, a Zala folyó torkolatától (16 mg l^{-1}) csökkent, a tó nyugati medencéjében 10 mg l^{-1} körüli volt, a keleti részen pedig tovább csökkent 7 mg l^{-1} körüli értékre.

Különböző tavaknál a DOC koncentráció nagy mértékben különbözik. A legtöbb áttetsző vizű tóban a DOC koncentráció értéke $< 1 \text{ mg l}^{-1}$ -től 50 mg l^{-1} értékig is terjedhet vagy még e fölötti is lehet (WILLIAMSON *et al.*, 1999), akár $0,5\text{-}100 \text{ mg l}^{-1}$ -es tartományba is eshet (FRIMMEL, 1998). Több mint 500 wisconsini tó vizsgálata során a DOC koncentráció átlag értéke $15,2 \text{ mg l}^{-1}$ volt, (STEINBERG & MÜNSTER, 1985).

Sekély tavak esetén a DOC koncentráció értéke a balatonéhoz hasonló, erre találunk példákat északkelet Minnesota és Florida területén ($8,6\text{-}9,2 \text{ mg l}^{-1}$) (BRAKKE *et al.*, 1988). A „wetland”-ek tipikusan magas DOC koncentrációjú területek, itt a DOC értéke $10\text{-}50 \text{ mg l}^{-1}$ közé eshet, míg a nagyon tiszta vizű, alpesi tavaknál igen alacsony oldott szerves szén koncentráció értékekkel találkozhatunk, $0,05\text{-}3,0 \text{ mg l}^{-1}$ közöttiekkel (CURTIS, 1998). Magas DOC koncentrációnál ($\geq 17 \text{ mg l}^{-1}$) az oldott szerves szénrel összefüggő változások a tó ökoszisztémájában is kimutathatók (WILLIAMSON *et al.*, 1999). Mivel a DOC koncentráció

értékek a Balatonban is relatíve magasak ($\approx 10 \text{ mg l}^{-1}$), ezért fontos szerepet játszhatnak az ökológiai folyamatokban.

A huminanyagok mennyisége a tó hossz tengelye mentén haladva nyugat-kelet irányban 75%-ról 55%-ra csökkent. Eredményeink, miszerint a tavakban a huminanyagok részesedése a total DOC-ból 40-80%, megegyeznek az általánosságban megfigyelttel (PEURAVUORI & PIHLAJA, 1991). A huminsavak hozzájárulása a huminanyagok szenéhez a Zala folyóban 25% volt, mely a tó keleti medencéjében már elenyészett. A Balatonban a szervesanyagok huminanyag hányada, ezen belül a fulvosav frakció az, ami igen jelentős, csakúgy mint a legtöbb tóban (MCKNIGHT & AIKEN, 1998).

A tavak vizének színe leginkább az oldott szervesanyagoknak köszönhető (WETZEL, 1983) (különösen a kromofor huminanyagoknak), a rövidebb hullámhosszú, látható fény gyors, szelektív abszorpciójával összefüggésben. A vízben a huminanyagok, huminsavak, „sárga anyagok” stb. azaz a szín kimutatására a Pt-szín egységet használtuk (CUTHBERT & GIORGIO, 1992). Ez a fajta meghatározás a huminanyagok mennyiségét felülbecsüli, csakúgy mint a DOC koncentrációt, melyet gyakran egy nagyságrenddel felülbecsül (RASMUSSEN *et al.*, 1989), mégis a gyakorlatban a tavak oldott huminanyagainak becsléséhez a víz színét mérik (GORHAM *et al.*, 1983). A tavak vizének színét többnyire allochton eredetű szervesanyagok adják, melyek beoldódnak és elbomlanak a tóban (RASMUSSEN *et al.*, 1989). Ezen folyamatok lejátszódnak a Balatonban is, ahol a víz színe 84 mg Pt l^{-1} -ről drasztikusan lecsökken 12 mg Pt l^{-1} -re, majd a tó keleti területén akár a kimutatási határ alá kerül ($<5 \text{ mg Pt l}^{-1}$). Az 1999-ben mért színkoncentrációk éves átlaga valamelyest magasabb volt ugyan ezen helyeken, de tendenciáját tekintve hasonlóan mondható, sorra $102 \pm 14,3 \text{ mg Pt l}^{-1}$, $30,0 \pm 3,78 \text{ mg Pt l}^{-1}$ valamint $13,0 \pm 2,95 \text{ mg Pt l}^{-1}$ (V.-BALOGH & VÖRÖS, 2001). A víz színe valamint a tartózkodási idő közötti inverz összefüggést svéd tavak esetén már igazolták (MEILI, 1992).

A huminanyagok molekulatömege valamint a szín között pozitív korreláció van (WANG *et al.*, 1990). HAUTALA *et al.* (2000) szerint a vizek színét döntően huminanyagok egy bizonyos frakciója, a huminsavak okozzák. Eredményeink alátámasztják ezen állítást, mivel a DOC huminsavak hányada valamint a szín koncentráció érték is a tó hossz tengelye mentén nyugat-keleti irányban haladva drasztikusan csökken. Másrészt, a szervesanyagok kromofor tulajdonsága döntően a molekulák aromás jellegével kapcsolható össze (IMAI *et al.*, 2001), míg a nemhumin anyagok kevesebb kromofor csoportot tartalmaznak (KUKKONEN *et al.*, 1990). Feltételezhető tehát, hogy a Balatonban a nemhuminanyagok mennyiségének növekedésével párizamosan a DOM aromás jellege csökken.

A vízben található fulvosavak átlagos molekulatömege 1000 D (500-1200 AIKEN & MALCOLM, 1987; 800-1000 MACCARTHY & SUFFET, 1989) míg a huminsavaké 2000-3000 D (MACCARTHY & SUFFET, 1989). Következésképpen a vízi huminanyagok az 500-3000 D közötti frakcióba esnek.

A Balaton oldott szervesanyagainak jelentős hányadát (80-90%) a kisebb (<3000 Da) molekulatömegű szervesanyag frakciók alkotják (92,6%-át a nyugati míg 83,8%-át a keleti medencében), jó egyezést mutatva a dél Ausztráliából, a Myponga rezeorvár területéről származó vizmintákban tapasztaltakkal (NEWCOMBE *et al.*, 1997). Eredményeink jól tükrözik, hogy a DOC legkisebb (<500-1000 D) molekulatömegű frakcióinak részesedése a tó keleti területén csökkent. A szintelen, nagyobb molekulatömegű (>3000 D) frakciók lassabban eliminálódtak, következésképpen részesedésük a DOM-hoz a víz tartózkodási idejével növekedett a Balatonban. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ezen frakciókat ultraszűrőssel, a „cut-off” értékük alapján különítettük el, így ezen értékek nem tekinthetők a tényleges molekulatömegnek (NEWCOMBE *et al.*, 1997). Mindemellett a molekulatömeg szerinti szeparáció során azon szervesanyagok is elkülönülnek, melyek nem savas karakterűek, azaz nem a fulvosavak illetve huminsavak közé tartoznak (MCKNIGHT & AIKEN, 1998).

A három dimenziós, fluoreszcens excitációs-emissziós mátrix (EEM) alkalmas a vizek szervesanyagainak jellemzésére (COBLE, 1996). A 3D fluoreszcens spektrum alapján a tó hossz tengelye mentén jól megfigyelhető a víz karakterének változása. Két fluoreszcencia csúcs található a tó nyugati valamint középső medencéjében ($\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 230-260 \text{ nm} / 400-450 \text{ nm}$; $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 300-320 \text{ nm} / 400-450 \text{ nm}$), míg a keleti medencében csupán egy csúcsot találtunk ($\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 230-260 \text{ nm} / 400-450 \text{ nm}$), melynek fluoreszcencia intenzitása 25%-ra csökkent. A fluoreszcens spektrum két csúcsa utal a humin tulajdonságokra (COBLE, 1996), egyik a fulvosavaknak ($\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 260 \text{ nm} / 445 \text{ nm}$) másik a huminsavaknak ($\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 330 \text{ nm} / 445 \text{ nm}$) tulajdonítható (MOUNIER *et al.*, 1999). Az eliminálódott csúcs tartozott a huminsavakhoz. Eredményeink jól tükrözik tehát, hogy a tó keleti medencéjében a huminsavak eliminálódtak. Meg kell jegyeznünk továbbá, mivel a huminsavakra jellemző csúcs intenzitása gyorsabban csökkent mint a fulvosavakra utaló csúcs intenzitása, így a két csúcs arányát nézve növekedést tapasztaltunk (1,33-ról 1,66-ra). Összevetve a Fekete-tengerben mért aránnyal, ott ezen érték 1,74 -nek adódott (COBLE, 1996).

Az oldott szervesanyagok összetétele, minősége a Balaton hossz tengelye mentén szignifikánsan változott. Következésképpen a DOC koncentráció, a fluoreszcencia és színintenzitás valamint a huminanyagok részesedése a totál DOC 'pool'-ból csökkent, míg a nagyobb nominális molekulaméretű DOC frakció relatív mennyisége nőtt. Mindeközben az

oldott szervesanyagok egyre inkább stabilabbak, a bomlási folyamatokkal szemben ellenállóbbak lettek. A tavak szerves anyagainak átalakulásában, degradációjában a fotolitikus és mikrobiális bomlás meghatározó, melyet jelentősen befolyásolnak a klimatikus viszonyok (COOPER & LEAN, 1989). Így a globális felmelegedés, valamint a víz tartózkodási idejének növekedése az oldott szervesanyagok még intenzívebb degradációjához vezethet (CURTIS, 1998).

5. 3. Oldott szervesanyagok minőségi változása fotolitikus és mikrobiális bontás hatására

A Zala folyó vizével végzett laboratóriumi kísérletek során a DOC koncentráció a bakteriális valamint fotokémiai bontás hatására egyaránt csökkent, sorrendben 15,81 és 13,94%-kal. Az előbbi változás négy hét, míg az utóbbi egy hét alatt valósult meg. A huminsavaknak és fulvosavaknak tulajdonítható DOC koncentráció szintén csökkent, míg a nemhuminsavak részesedése növekedett. A huminsavak lebontása azonban bakteriális úton bizonyult hatékonyabbnak. Ugyanakkor köztudott, hogy a természetben előforduló labilis komponensek turnover ideje nagyon rövid ahhoz, hogy a baktériumok gyorsan asszimilálják (MÜNSTER & CHROST, 1990).

A mikrobiális mineralizáció csak egyike azoknak a folyamatoknak, amelyek az édesvizek DOM mennyiségét befolyásolják. A DOM mennyisége azonban nemcsak a degradációs folyamatoktól függ, hanem a szervesanyag importtól, kimosódástól valamint a tóban levő primer produktiótól. A DOM mennyiségét az abiotikus mineralizáció, mint pl. a fotokémiai degradáció, csapadékképződés vagy aggregáció szintén csökkentheti a vízoszlopban. A TOC, különösen a DOM fotolitikus degradációját nem régóta vizsgálják (SALONEN & VÄHÄTALO, 1994; VÄHÄTALO, 2000, ENGELHAUPT *et al.*, 2003). A fotokémiai reakciók a részecskéket alacsonyabb molekulatömegű komponensekre degradálják, végül szén-dioxiddá alakítják. Bár a fotokémiai mineralizáció rendszerint csak kb. 10-17%-a a teljes mineralizációnak (VÄHÄTALO, 2000), elősegíti a polimerek labilisabb komponensekre való hasadását és stimulálhatja a DOM bakteriális degradációját (LINDELL *et al.*, 1995; BUSHAW *et al.*, 1996).

Eredményeink is igazolták, hogy a fotolízis közvetlen és közvetett hatására a DOC bomlása rövidebb idő alatt megy végbe, mint bakteriális bontás hatására, molekulatömeg összetétele változik, a szerves vegyületek tulajdonságai jelentősen módosulnak, szín-és

fluoreszcencia intenzitásuk, perzisztenciájuk csökken, mely folyamatok a bakterioplankton szaporodását is stimulálják.

A huminanyagok degradációja fotolízis hatására jól ismert (KIEBER *et al.*, 1989). Ami a szervesanyagok molekulaméret eloszlásának változását illeti, mind a mikrobiális (>10000 Dalton) mind a fotolitikus (3000-10000 Dalton) bontás inkább a nagyobb méretfrakciójú DOC csökkenésével járt (bár bakteriális bontás hatására a legkisebb méretfrakciójú DOC tartományban is tapasztaltunk koncentrációcsökkenést). Hasonló megállapítást tettek AMON & BENNER (1996), miszerint a DOM bioreaktivitása a méret csökkenésével csökken. TIINA (2004) vizsgálatai során szintén különbséget tett a baktériumok DOC felhasználását illetően a DOC méretfrakciója alapján. Munkája során azt tapasztalta, hogy amennyiben a baktériumok a DOC kis molekulatömegű frakcióit használják, alacsonyabb baktériumszaporulattal számolhat, mint abban az esetben, ha a nagy molekulatömegű frakciókat hasznosítják.

A fluoreszcencia intenzitás jelentős mértékben a fotolízis során csökkent. A gerjesztési színeképek igazolták, hogy a humin jelleg az UV kezelés során is megmarad, csupán az intenzitás értékek csökkentek. A relatív fluoreszcencia intenzitás csökkenését okozhatják mind maguk a szervesanyagok, mind a fluorofor csoportok koncentrációjának csökkenése.

A Zala folyó vizével végzett laboratóriumi kísérlet során a négyhetes sötét inkubáció végére a baktériumok abundanciája $1,7 \cdot 10^5$ sejt ml^{-1} -ről $9 \cdot 10^5$ sejt ml^{-1} -re nőtt, azaz a baktériumszám megnégyszereződött. Érdekes megállapításra jutottunk az UV fény hatásnak kitett vízminta baktériumszámát illetően. Az UV kezelés hatására a vízben a baktériumszám jelentősen megnőtt, $12,6 \cdot 10^5$ sejt ml^{-1} -re (hétszeresére), amit a szervesanyagok UV hatására történő degradációjával, ez által könnyebb hozzáférhetőségével magyarázhatunk. A baktériumok szaporodásának stimulációját huminanyagokban gazdag rendszerekből származó DOC fotodegradációját követően mások is kimutatták (LINDELL *et al.*, 1995; WETZEL *et al.*, 1995; JØRGENSEN *et al.*, 1998). Ez azzal hozható összefüggésbe, hogy az oldott szervesanyagok részleges fotokémiai bomlása számos biológiailag hozzáférhető vegyületet eredményez (pl. ecetsav, hangyasav, citromsav, malonsav, oxálsav), ami a baktériumok szaporodását okozza (BERTILSSON & TRANVIK, 2000). Fontos tehát megállapítanunk, hogy az UV sugárzás direkt fotokémiai DOC bontása mellett annak indirekt hatásával is számolni kell.

5. 4. A DOC bakteriális hozzáférhetősége

Az oldott szervesanyagok biológiai hozzáférhetőségét célzó kísérleteink során a baktériumszám növekedés a Balaton különböző medencéiből vett vízben eltérő volt, a Siófoki-medence vizében N és P hozzáadására magasabb értékeket kaptunk, $3,0 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -t, míg tápanyagpótlás nélkül csupán $0,7 \cdot 10^6$ sejt ml^{-1} -t. A tó ezen része a legkevésbé produktív, mezotróf jellegű (MÓZES *et al.*, 2006). WAISER & ROBARTS (2000) az oligotróf Redberry tóban (Kanada) N és P tápanyaghozzáadás nélkül szintén nem tapasztalt baktériumszám növekedést, csak szervesanyag hozzáadása során ($2,1 \cdot 10^6$ sejt l^{-1} -t). A baktériumszám növekedést a DOM minősége és a mikrotápelemek hozzáférhetősége (N, P, Fe) is befolyásolhatja (DEL GIORGIO & COLE, 1998).

A baktériumsejtek térfogata a Zala folyó torkolatában $0,05$ - $0,3 \mu\text{m}^3$ közötti volt, hasonlóan a más folyókban tapasztaltakhoz, ahol ezen érték $0,03$ - $0,28 \mu\text{m}^3$ (BELL *et al.*, 1983). A baktériumsejtek térfogata a Balatonban szintén $0,05$ - $0,2 \mu\text{m}^3$ között változott.

A hozzáférhetőségi kísérlet kiindulásakor a Zala folyó torkolatában magas DOC koncentrációt mértünk ($12,7$ - $16,5 \text{ mg l}^{-1}$), majd ezen érték a Balatonban lecsökkent $9,7$ - $7,8 \text{ mg l}^{-1}$ -re. A biológiailag hozzáférhető szén (BDOC) mennyisége $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ körüli ($1,1\%$ - $9,4\%$) volt a tóban, ennél nagyobb, $1,5 \text{ mg l}^{-1}$ körüli ($9,3\%$ - $14,6\%$) BDOC értéket kaptunk a Zala folyó torkolatában, mely jó egyezést mutatott a folyókban tapasztaltakkal ($9,2\%$ - $19,5\%$) (WAISER & ROBARTS, 2000). Tavakban a DOM-nak csak kis része a gyorsabban hozzáférhető a baktériumok számára (14%) (SØNDERGAARD & MIDDELBOE, 1995). Ez azzal is összefügg, hogy a tavak DOM-ja kevesebb aromás, kromofor csoportot tartalmaz, fluoreszcens tulajdonsága, valamint molekulatömege is kisebb, mint a befolyóké (WAISER & ROBARTS, 2000).

A DOC biológiai hozzáférhetősége, melyet a baktérium C és kezdeti DOC koncentráció hányadosaként kaptunk a Zala folyóban $1,5$ - $5,8$ (BC_N / kezdeti DOC) illetve $1,3$ - $5,2$ (BC_V /kezdeti DOC) tartományba esett, míg a tóban ugyanezen értékek $0,25$ - $8,9$ illetve $0,11$ - $11,6$ közöttiek voltak. Ezen értékek beleestek a WAISER & ROBARTS (2000) által közölt, $0,96$ - $9,3$ közötti tartományba, akik a DOC hozzáférhetőségét szintén a BC_N / kezdeti DOC alapján határozták meg. LEFF & MEYER (1991) a biológiailag hozzáférhető szerves szén mennyiségét (BC_V / kezdeti DOC) az Ogeechee folyóban (Georgia) $0,1$ - $1,0$ közöttinek találta, mely jó egyezést mutatott az általunk a Zala folyó torkolatában kapott alacsonyabb értékekkel.

A biológiailag hozzáférhető oldott szerves szén koncentráció (BDOC) szoros pozitív összefüggést mutatott a huminanyagok (HS) koncentrációjával valamint a víz színével, míg a nemhuminanyagok (NHS) valamint a BDOC között nem találtunk szignifikáns összefüggést ($R^2 = 0,249$). Eredményeink azt sugallják, hogy a színes huminanyagok a baktériumok számára jelentős hozzáférhető szerves szénforrások a vizekben. TRANVIK (1988) nem talált összefüggést a huminanyagok és a DOC labilis, könnyen hozzáférhető hányada között tíz oligotrof tó vizsgálata során, melyek között volt kevésbé huminos valamint huminanyagokban meglehetősen gazdag is. Más kísérletek szerint viszont (TRANVIK & HÖFLE, 1987) a biológiailag hozzáférhető oldott szerves szén mennyisége kétszer annyi volt huminanyagokban gazdag vizek esetén, mint tiszta vizeknél.

Huminos tavakban a bakterioplankton produkció pozitív összefüggést mutatott a DOC koncentrációval (JONSSON *et al.*, 2001). A huminanyagok stimulálják a baktériumszám növekedést, mely a nyomelemek hozzáférhetőségének növekedésével is magyarázható kelátképzés vagy kometabolizmus során (DEHAAN, 1974). Más tanulmányok szerint viszont a huminsavak gátolják a bakteriális produkciót, a baktériumszám növekedést, a szén asszimilációt (STEWART & WETZEL, 1982), valamint ellenállóak a degradációval szemben (STROME & MILLER, 1978). Eredményeink megegyeznek azon állítással, miszerint a baktériumok számára szubsztrátként nagy mennyiségben a vizek huminanyaga szolgál, bár bomlási sebességük meglehetősen lassú (TRANVIK, 1988).

A Balaton keleti medencéjében a víz színe nem volt kimutatható, mikor is a DOC-nek csak kis hányada (1-6%) volt hozzáférhető a baktériumok számára. A napsugárzás kismértékű abszorpciójának köszönhetően a fotokémiai folyamatok intenzitása csökkent, melyet a H_2O_2 képződésének csökkenése is alátámasztott (V.-BALOGH *et al.*, 2006). Kísérletesen igazolták óceánok felszíni vizében, hogy a DOM napsugárzás indukálta foto-transzformáció során átalakulhat rezisztens, mikrobiológiai bontásnak ellenálló oldott szervesanyaggá (BENNER & BIDDANDA, 1998). A Balatonban megfigyelt változások is alátámasztják ezen megfigyelést, miszerint a rezisztens, mikrobiálisan ellenálló DOM alkotói legnagyobb részt a nemhuminanyagok közé tartoznak.

5. 5. Színes szervesanyagok vízalatti UV-klímára gyakorolt hatása

Az édesvizeket érő UV-sugárzás ökológiai vonatkozásainak tanulmányozása az elmúlt években a figyelem középpontjába került, mivel az édesvízi szervezetek előfordulása szempontjából az UV sugárzás meghatározó jelentőséggel bírhat (VINCENT & ROY, 1993; BOTHWELL *et al.*, 1994, LEAVITT *et al.*, 1997). Az édesvízi ökoszisztémákat, csakúgy mint a bioszféra más részeit megnövekedett UV-B (280-320 nm) sugárzás éri, mely a sztratoszféra ózon koncentráció csökkenésének köszönhető (KERR & MCELROY, 1993). Nyilvánvaló, hogy a hidrológiát és geokémiát érintő antropogén hatások következményeként az UV sugárzás vízalatti lehatolása is megváltozik, beleértve az UV-A sugárzást is (UVA 320-400 nm) (SCHINDLER *et al.*, 1996; YAN *et al.*, 1996). Az UV sugárzás extinkciója a víztestben (csakúgy, mint más hullámhosszúságú sugárzások fénykioltása) az abszorpciós illetve fényszóródásos folyamatok függvénye (KIRK, 1983, 1994). Újabb kutatások igazolták, hogy tavaknál, az UV-sugárzás extinkcióját leginkább a DOM határozza meg (SCULLY & LEAN 1994, MORRIS *et al.*, 1995, MORRIS & HARGREAVES, 1997). A hidrológiai (melegebb, szárazabb klíma) vagy geokémiai (megnövekedett savas ülepedés az atmoszférában) változások a vizek DOM koncentrációját csökkenthetik, ezáltal megnőhet a vízi szervezeteket érő UV-A illetve UV-B sugárzás intenzitása (SCHINDLER *et al.*, 1996; YAN *et al.*, 1996; MORRIS & HARGREAVES, 1997).

SCULLY & LEAN (1994) valamint MORRIS *et al.* (1995) szerint az UV sugárzás lehatolása a víztestbe a különböző tavaknál jelentősen eltérhet, az UVR extinkcióját leginkább a DOM koncentrációja határozza meg. Ugyanakkor az UV-sugárzás extinkcióját óceánok esetében, (ahol a DOM koncentrációja jelentősen alacsonyabb az édesvizekéhez képest) leginkább a fitoplankton mennyisége befolyásolja (BAKER & SMITH, 1982).

A napsugárzás lehatolási mélysége a vízoszlopban - UVR valamint a fotoszintetikusan aktív sugárzásé (PAR) - nagymértékben függ a hullámhossztól, a fénykioltásért felelős anyagok összetételétől valamint koncentrációjától. Eredményeink szerint a vízoszlopban a napsugárzás lehatolási mélysége a Zala folyó torkolatától a Balaton keleti medencéjéig nőtt, a hullámhossz csökkenésével azonban minden esetben csökkent. Ez azt jelenti, hogy a sugárzás legmélyebbre hatol le a Balaton keleti medencéjében, és legkevésbé a Zala folyó torkolatában. A keleti medencében a legnagyobb hullámhosszú PAR sugárzás 1%-os lehatolási mélysége 3,5 m, az UV-A sugárzásé legfeljebb 2 m, míg az UV-B sugárzásé 1 m volt. A Zala folyó torkolatában a PAR még 2,5 m-re lehatolt, azonban az UV-A sugárzás legfeljebb 0,3 m-re, az

UV-B pedig 0,1 m mélyre hatolt le. Ezekből az eredményekből arra lehet következtetni, hogy a Balaton nyíltvízi területei és a Zala folyó torkolata jobban különböznek a vízalatti UV-sugárzás, mint a fotoszintetikusan aktív sugárzás tekintetében. Ennek okaként kimutattuk, hogy a Zala folyó torkolatában meghatározó az oldott huminanyagok szerepe a vízalatti fényklíma alakításában. Ismert a színes huminanyagok azon tulajdonsága, hogy az alacsonyabb hullámhosszú sugárzást fokozottabban abszorbeálják (BRICAUD *et al.*, 1981).

A Balatonban a lebegőanyagok szerepe domináns – hasonlóan az Erie tóhoz (SMITH *et al.*, 1999) - azonban emellett az oldott huminanyagok részesedése a fényklíma alakításában gyakran az algákéval megegyező. HUOVINEN *et al.* (2000) tiszta vizű tavakba az UV-B lehatolását 0,5 méterig detektálta, az UV-A sugárzás lehatolása 380 nm-en akár 1 méternél mélyebb is lehetett. Kissé huminos vizeknél (DOC 13,2-14,9 mg l⁻¹) az UV-B sugárzás 1%-os mélysége 0,1 m körüli volt, míg az UV-A sugárzás (380 nm) ennek több mint kétszerese, 0,25 m, mely jó egyezést mutatott az általunk tapasztaltakkal, a Zala folyó torkolatában. Az UV-sugárzás lehatolása az UV sugárzás okozta DOC fotokémiai bomlásának köszönhetően növekedhet (MORRIS & HARGREAVES, 1997), mely esetünkben is beigazolódott a tó nyugati medencéjétől keletre haladva.

6. Összefoglalás

A vízi huminanyagok kutatása sokáig a limnológia elhanyagolt területe volt, a 70-es években történt szemléletváltás és kerültek a figyelem középpontjába a huminanyagok. Ennek okaként megemlíthető, hogy e vegyületek prekursorai az ivóvízkezelések során keletkező rákkeltő trihalometánoknak (BELLAR *et al.*, 1974), fotolitikus bomlásuk során pedig toxikus oxigéntartalmú szabad gyökök szabadulnak fel (COOPER *et al.*, 1989). Döntő szerepük van a vizek szénforgalmában (tavakban az oldott szerves szén akár 80%-a lehet humintermészetű, STEINBERG & MÜNSTER, 1985), adszorpció/szorbpció, komplexképző, katalitikus és fotolitikus reakciók útján befolyásolják más szerves (pl. algatoxinok, peszticidek) és szervetlen (pl. nehézfémek, tápelemek) anyagok transzportját, hozzáférhetőségét és további sorsát (ALLARD *et al.*, 1991). Erőteljesen abszorbeálják a rövidebb hullámhosszúságú fényt, így megváltoztatják a vízalatti fényklímát (KIRK, 1976; BRICAUD *et al.*, 1981).

Az oldott szerves(humin)anyagok ökológiai szerepe a globális klímaváltozással (felmelegedés, UV-sugárzás növekedése, tartózkodási idő növekedése) összefüggésben még jelentősebbé válhat (CURTIS, 1992; WILLIAMSON *et al.*, 1999), azonban a vízi rendszerekben betöltött szerepük napjainkig nem kellőképpen tisztázott.

Korábban a Balaton vízminőségének alakítása szempontjából szintén jelentéktelennek ítélték a barna színű berekvíz befolyásokat, a szemléletváltás, bár két évtizedes késéssel, a 90-es évek közepén következett be. Hiányosak voltak azonban az ismeretek a Balatont a Zala folyó útján érő oldott szervesanyag terhelés mennyiségéről és minőségéről, az oldott szerves(humin)anyagok minőségi átalakulásáról a tóban való tartózkodás során, szénforrásként való potenciális hasznosulásuk mértékéről, valamint szerepükről a tó vízalatti fényklímájának alakításában.

Munkánk során célunk volt a Balatont a Zala folyó útján érő oldott szervesanyag terhelés humintermészetének meghatározása változó hidrometeorológiai körülmények között. Vizsgáltuk a szerves(humin)anyagok koncentrációjának, minőségi átalakulásának változását a Balaton hossz tengelye mentén. Célunk volt meghatározni az oldott szerves(humin)anyagok minőségi változását bakteriális és fotolitikus (UV-sugárzás) bontás hatására, valamint biológiai hozzáférhetőségét. Célul tűztük ki továbbá az oldott szerves(humin)anyagok hozzájárulásának vizsgálatát a vízalatti fotoszintetikusan aktív sugárzás (PAR), de különös tekintettel az ultraibolya (UV-A és UV-B) sugárzás extinkciójához az egyéb befolyásoló

tényezőkkel – lebegőanyagok, fitoplankton (klorofill-a) és színes szervesanyagok (Pt-egység) - összevetve.

Az oldott szervesanyagok mérését Elementar High TOC szerves szén analizátorral végeztük, a huminanyagokat Amberlite® XAD-7 (®Rohm and Haas Co) (Aldrich Chemical Company, Inc.) nemionos (20-60 mesh) poliakrilát (akrilsavas észter) gyantával töltött Pharmacia C típusú kisnyomású folyadékkromatográfiás oszloppal különítettük el. A víz színének meghatározásához Shimadzu UV-160A spektrofotométert használtunk. Az oldott szervesanyagok fluoreszcenciáját Hitachi F-4500 típusú fluoreszcens spektrofotométerrel tanulmányoztuk. A méretfrakcionálást frontális ultraszűrővel végeztük, Amicon cellát és Millipore membránfiltereket használtunk. A bakterioplankton mennyiségének meghatározásához Nikon Optiphot epifluoreszcens mikroszkópot és akridinnarancs fluorokromot alkalmaztunk. *In situ* mértük a víz hőmérsékletét valamint a vízalatti fényintenzitást PUV 2500 (Biospherical Instrument) radiométerrel. A Zala folyó vízhozam adatait, amely alapján számítottuk a szerves szén terhelést a Nyugat-dunántúli Környezetvédelmi és Vízügyi Igazgatóság bocsátotta rendelkezésünkre.

A Zala folyó, mint a Balaton legjelentősebb befolyója a Balatont érő allochton szervesanyag terhelés fő forrása. A Zala folyó oldott szerves szén terhelése a csapadékos 2004-es évben (2617 tonna/év) jelentősen meghaladta az aszályos 2003-ban (1138 tonna/év) mért étéket. A Kis-Balaton alsó tározón való áthaladásának köszönhetően az oldott szerves szén (DOC) koncentráció 5 mg l^{-1} -ről akár 20 mg l^{-1} -re nő. A csapadékos évben a DOC koncentráció a vízhozam növekedésével nem mutatott szoros összefüggést, míg aszály idején a vízhozam növekedésével csökkent. Ugyanakkor a huminanyagok hozzájárulása az összes DOC koncentrációhoz valamelyest kisebb volt 2004-ben, mint az aszályos 2003-ban. Szoros pozitív összefüggést találtunk a hőmérséklet és a DOC koncentráció között mindkét évben.

A Balatonba jutott (és részben ott képződött) oldott szervesanyagok mennyiségi, de főleg minőségi átalakuláson mennek át a Zala folyó torkolatától a kifolyásig megtett út során a hosszanti kiterjedésű tóban. 1999-ben a DOC koncentráció a Zala folyó torkolatától (16 mg l^{-1}) csökkent, a tó nyugati medencéjében 10 mg l^{-1} volt, a keleti részen pedig tovább csökkent $6,8 \text{ mg l}^{-1}$ -re. A Balaton oldott szervesanyagainak jelentős hányadát (80-90%) a kisebb ($<3000 \text{ Da}$) molekulatömegű szervesanyag frakciók alkotják. A huminanyagok mennyisége a tó hossz tengelye mentén haladva nyugat-kelet irányban 75%-ról 55%-ra csökkent. Ezzel együtt az aromás szervesanyagok mennyisége is csökkent, míg a nemhumin anyagok mennyisége nőtt. Feltételezhető tehát, hogy a Balatonban a nemhuminanyagok mennyiségének növekedésével páruzámosan a DOM aromás jellege csökken.

Következésképpen a DOC koncentráció, a fluoreszcencia és színintenzitás valamint a huminanyagok részesedése a totál DOC 'pool'-ból csökkent, míg a nagyobb nominális molekulaméretű DOC frakció relatív mennyisége nőtt. Előbbi változások hátterében elsősorban fotolitikus és mikrobiális bomlási folyamatok állnak

E folyamatokat laboratóriumi körülmények között rövid idő alatt előidézve, ezt a feltételezést megerősítő eredményeket kaptunk. A Zala folyó vízében a fotolízis hatására (közvetlen és közvetett) a DOC koncentráció a fluoreszcencia és színintenzitás, a huminanyagok részesedése csökkent. A fluoreszcencia intenzitás jelentős mértékben a fotolízis során csökkent. A gerjesztési színeképek igazolták, hogy a humin jelleg az UV kezelés során is megmarad, csupán az intenzitás értékek csökkentek. A relatív fluoreszcencia intenzitás csökkenését okozhatják mind maguk a szervesanyagok, mind a fluorofor csoportok koncentrációjának csökkenése. A mikrobiális bontás eredményeként szintén csökkent a huminanyagok részesedése. Ugyanakkor, ami a szervesanyagok molekulaméret eloszlásának változását illeti, mind a mikrobiális (>10000 Dalton) mind a fotolitikus (3000-10000 Dalton) bontás inkább a nagyobb méretfrakciójú DOC csökkenésével járt.

A biológiailag hozzáférhető szén mennyisége $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ körüli (1,18%-9,42%) volt a tóban, ennél magasabb, $1,5 \text{ mg l}^{-1}$ körüli (9,3%-14,6%) DOC csökkenést tapasztaltunk a Zala folyóban. A DOC biológiai hozzáférhetősége, melyet a baktérium C és kezdeti DOC koncentráció hányadosaként kaptunk a Zala folyóban $1,5\text{-}5,8 \text{ (BC}_n / \text{kezdeti DOC)}$ illetve $1,3\text{-}5,2 \text{ (BC}_v / \text{kezdeti DOC)}$ tartományba esett, míg ugyanezen értékek a tóban $0,25\text{-}8,9$ illetve $0,11\text{-}11,6$ közöttiek voltak. A biológiailag hozzáférhető oldott szerves szén koncentráció (BDOC) szoros pozitív összefüggést mutatott a huminanyagok (HS) koncentrációjával ($R^2 = 0,849$) valamint a víz színével ($R^2 = 0,8601$), míg a nemhuminanyagok (NHS) valamint a BDOC között nem találtunk szignifikáns összefüggést ($R^2 = 0,249$). Eredményeink azt sugallják, hogy a színes huminanyagok a baktériumok számára jelentős hozzáférhető szerves szénforrások a vizekben.

A napsugárzás lehatolási mélysége a vízoszlopban {UVR valamint a fotoszintetikusan aktív sugárzásé (PAR)} nagymértékben függ a hullámhossztól, a fénykioltásért felelős anyagok összetételétől valamint koncentrációjától. A vízoszlopban a napsugárzás lehatolási mélysége a Zala folyó torkolatától a tó keleti medencéjéig nőtt, a hullámhossz csökkenésével azonban minden esetben csökkent. Ez azt jelenti, hogy a sugárzás legmélyebbre hatol le a Balaton keleti medencéjében, és legkevésbé a Zala folyó torkolatában. A keleti medencében a legnagyobb hullámhosszú PAR sugárzás 1%-os lehatolási mélysége $3,5 \text{ m}$, az UV-A sugárzásé legfeljebb 2 m , míg az UV-B sugárzásé 1 m volt. A Zala folyó torkolatában a PAR

még 2,5 m-re lehatolt, azonban az UV-A sugárzás legfeljebb 0,3 m-re, az UV-B pedig 0,1 m mélyre hatol le. Ezekből az eredményekből arra lehet következtetni, hogy a Balaton nyíltvízi területei és a Zalatorlat jobban különböznek a vízalatti UV-sugárzás, mint a fotoszintetikusan aktív sugárzás tekintetében. Ennek okaként kimutattuk, hogy a Zalatorlatban meghatározó az oldott huminanyagok szerepe a vízalatti fényklíma alakításában. A Balatonban a lebegőanyagok szerepe domináns, azonban emellett az oldott huminanyagok részesedése a fényklíma alakításában gyakran az algákéval megegyező.

7. Irodalomjegyzék

- AIKEN, G. R., D. M. MC KNIGHT, R. L. WERSHAW & P. MAC CARTHY (eds.), 1985: Humic substances in soil, sediment and water. John Wiley & Sons pp. 659.
- AIKEN G. R. & R. L. MALCOLM, 1987: Molecular weight of aquatic fulvic acids by vapor pressure osmometry. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**: 2177-2184.
- ALLARD, B., H. BOREN, A. GRIMVALL (eds.), 1991: Humic substances in the aquatic and terrestrial environment. Springer-Verlag pp. 514.
- AMON, R. M. V. & R. BENNER, 1996: Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. - *Limnol. Oceanogr.* **41**: 41-51.
- ARTS, M. T., R. D. ROBARTS, F. KASAI, M. J. WAISER, V. P. TUMBER, A. J. PLANTE, H. RAI & H. J. DE LANGE, 2000: The attenuation of ultraviolet radiation in high dissolved organic carbon waters of wetlands and lakes on the northern Great Plains. – *Limnol. Oceanogr.* **45**: 292-299.
- ARVOLA, L., K. SALONEN & M. RASK, 1999: Food webs of humic waters. Tropic interactions. *In*: J., Keskitalo and P., Eloranta (eds.) *Limnology of humic waters*. Backhuys Publishers, Leiden. The Netherlands. p.: 265-276.
- BAKER, K. S. & R. C. SMITH, 1982: Bio-optical classificatin and model of natural waters. – *Limnol. Oceanogr.* **27**: 500-509.
- BELL, R. T., G. M. AHLGREN & I. AHLGREN, 1983: Estimating bacterioplankton production by measuring [³H]-thymidine incorporation in a eutrophic Swedish lake. - *Appl. Environ. Microbiol.* **45**: 1709-1721.
- BELLAR, T. A., J. J. LICHTENBERG & R. C. KRONER, 1974: The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. - *J. Am. Water Works Assoc.* **66**: 703-706.
- BENNER, R. & B. BIDDANDA, 1998: Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: Effects on bacterial growth. - *Limnol. Oceanogr.* **43**: 1373-1378.
- BERTILSSON, S. & L. J. TRANVIK, 2000: Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes. - *Limnnol. Oceanogr.* **45**: 753-762.
- BOTHWELL, M. L., D. M. SHERBOT & C. M. POLLACK, 1994: Ecosystem response to solar ultraviolet-B radiation: influence of trophic level interactions. – *Science*. **265**: 97-100.
- BRAKKE, D. F., D. H. LANDERS & J. M. EILERS, 1988: Chemical and physical characteristics of lakes in the Northeastern United States. - *Environmental Science Technology* **22**: 155-163.
- BRATBAK, G., 1985: Bacterial Biovolume and Biomass Estimations. – *Appl. Environ. Microbiol.* **49**: 1488-1493.

- BRICAUD, A., A. MOREL & L. PRIEUR, 1981: Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. - *Limnol. Oceanogr.* **26**: 43-53.
- BUSHAW, K. L., R. G. ZEPP, M. A. TARR, D. SCHULTZ-JANDER, R. A. BOURBONNIERE, R. E. HODSON, W. L. MILLER, D. A. BRONK & M. A. MORAN, 1996: Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic dissolved organic matter. - *Nature* **381**: 404-407.
- CARLSON, P. & E. GRANELI, 1993: Availability of humic bound nitrogen for coastal phytoplankton. - *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **36**: 433-447.
- CARLSSON, P. & D. A. CARON, 2001: Seasonal variation of phosphorus limitation of bacterial growth in a small lake. - *Limnol. Oceanogr.* **46**: 108-120.
- CHRÓST, R. J., 1990: Microbial ectoenzymes in aquatic environments. *In*: J. Overbeck and R. J. Chróst (eds.) *Aquatic microbial ecology*. Springer-Verlag. New York. p.: 47-78.
- COBLE, P. G., 1996: Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission spectroscopy. - *Mar. Chem.* **51**: 325-346.
- COLE, J. J., G. E. LIKENS & D. L. STRAYER, 1982: Photosynthetically produced dissolved organic carbon: An important carbon source for planktonic bacteria. - *Limnol. Oceanogr.* **27**: 1080-1090.
- COLE, J. J., N. F. CARACO, G. W. KLING & T. K. KRATZ, 1994: Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. - *Science* **265**: 1568-1570.
- COOPER, W. J., R. G. ZIKA, R. G. PETASNE & A. M. FISCHER, 1989: Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. *In*: SUFFET, I. H. & P. MAC CARTHY (eds.) *Aquatic humic substances. Influence on fate and treatment of pollutants*. American Chemical Society, Washington DC: 333-362.
- COOPER, W. J. & D. R. S. LEAN, 1989: Hydrogen-peroxide concentration in a northern lake photochemical formation and diel variability. - *Environmental Science and Technology*. **23**: 1425-1428.
- CRISTOFOR, S., A. VADINEANU, G. IGNAT, & C. CIUBUC, 1994: Factors affecting light penetration in shallow lakes. - *Hydrobiologia* **275/276**: 493-498.
- CURTIS, P. J., 1992: Climatic and hydrologic control of DOM concentration and quality in Lakes. *In*: HESSEN, D. O. & L. J. TRANVIK (eds.) *Aquatic humic substances*. - Springer-Verlag 93-105.
- CURTIS, P. J. & D. W. SCHINDLER, 1997: Hydrologic control of dissolved organic matter in low-order Precambrian Shield lakes. - *Biogeochemistry* **36**: 125-138.
- CURTIS, P. J., 1998: Climatic and hydrologic control of DOM concentration and quality in lakes. *In*: D. O. HESSEN & L. J. TRANVIK (eds.) *Aquatic humic substances. Ecology and Biogeochemistry*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. P. 93-105.

- CUTHBERT, I. D. & P. DEL GIORGIO, 1992: Toward a standard method of measuring color in freshwater. - *Limnol. Oceanogr.* **37**: 1319-1326.
- DAVIS, J. A. & R. GLOOR, 1981: Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminium oxide. Effect of molecular weight. - *Environ. Sci. Technol.* **15**: 1223-1229.
- DE HAAN, H., 1974: Effect of fulvic acid fraction on the growth of *Pseudomonas* from Tjeukemeer (The Netherlands). - *Freshwater Biol.* **4**: 301-310.
- DE HAAN, H., R. I. JONES & K. SALONEN, 1990: Abiotic transformations of iron and phosphate in humic lake water revealed by double isotope labeling and gel filtration. - *Limnol. Oceanogr.* **35**: 491-497.
- DE HAAN, H., 1992: Impacts of environmental changes on the biogeochemistry of aquatic humic substances. - *Hydrobiol.* **229**: 59-71.
- DEL GIORGIO, P. A. & J. J. COLE, 1998: Bacterial growth efficiency in natural aquatic systems. - *Annu. Rev. Ecol. Syst.* **29**: 503-541.
- DEL GIORGIO, P. A. & C. M. DUARTE, 2002: Respiration in the open ocean. - *Nature* **420**: 379-384.
- DROOP, M. R., 1957: Auxotrophy and organic compounds in nutrition of marine phytoplankton. - *J. gen. Microbiol.* **16**: 286-293.
- ENGELHAUPT, E., BIANCHI, T. S., WETZEL, R. G. & TARR, M. A., 2003: Photochemical transformations of high-molecular-weight dissolved organic carbon in a southern Louisiana tidal stream (Bayou Trepagnier). - *Biogeo.* **62**: 39-58.
- FRANCKO, D. A., 1990: Alteration of bioavailability and toxicity by phototransformation of organic acids. *In* E. M. PERDUE & E. T. GJESSING (eds.) *Organic acids in aquatic ecosystems*. - John Wiley & Sons, N.Y.: 167-177.
- FRIMMEL, F. H., 1994: Photochemical aspects related to humic substances. - *Environ. Internat.* **20**: 373-385.
- FRIMMEL, F. H., 1998: Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. - *J. Contamin. Hydrol.* **35**: 201-216.
- GARDEA TORRESDEY, L. L., L. TANG & J. M. SALVADOR, 1996: Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of *Sphagnum* peat moss and its different humic substances. - *J. Harard. Mat.* **48**: 191-206.
- GJESSING, E. T., 1976: Physical and chemical characteristics of aquatic humus. - *Ann Arbor Science*, Ann Arbor, MI pp.120.
- GJESSING, E. T. & T. KALLQVIST, 1991: Algicidal and chemical effect of UV-radiation of water containing humic substances. - *Wat. Res.* **25**: 491-494.

- GLOOR, R., H. LEIDNER, K. WUHRMAN & T. H. FLEISCHMANN, 1981: Exclusion chromatography with carbon detection. A tool for further characterization of dissolved organic carbon. - *Water Res.* **15**: 457-462.
- GOLDMAN, J. C., D. A. CARON & M. R. DENNETT, 1987: Regulation of gross growth efficiency and ammonium regeneration in bacteria by substrate C:N ratio. – *Limnol. Oceanogr.* **32**: 1239-1252.
- GORHAM, E., W. E. DEAN & J. E. SANGER, 1983: The chemical composition of lakes in the north-central United States. – *Limnol. Oceanogr.* **28**: 287-301.
- GRANÉLI, H. W., M. J. LINDELL & L. J. TRANVIK, 1996: Photooxidative production of dissolved inorganic carbon in lakes of different humic content. – *Limnol. Oceanogr.* **41**: 698-706.
- HATCHER, P. G. & E. C. SPIKER, 1988: Selective degradation of plant biomolecules. *In*: FRIMMEL, F.H. & R. F. CHRISTMAN (eds) *Humic substances and their role in the environment*. John Wiley & Sons 59-74.
- HAUTALA K, J. PEURAVUORI & K. PIHLAJA, 2000: Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. - *Water Research.* **34**: 246-258
- HEDGES, J. I., 1988: Polymerization of Humic Substances in Natural Environments. *In*: FRIMMEL, F. H. & R. F. CHRISTMAN (eds) *Humic substances and their role in the environment*. John Wiley & Sons 45-58.
- HERODEK, S., 1979: Eutrofizálódás, a Balatont fenyegető közvetlen veszély. – *MTA Biol. Oszt. Közl.* **22**: 323-336.
- HOBBIE, J. E., J. DALE & S. JASPER, 1977: Use of Nuclepore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy. – *Appl. Environ. Microbiol.* **33**: 1225-1228.
- HONGVE, D., O. K. SKOGHEIM, A. HINDAR & H. ABRAHAMSEN, 1980: Effects of heavy metals in combination with NTA, humic acid, and suspended sediment on natural phytoplankton photosynthesis. - *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **25**: 594-600.
- HUNT, A. P., J. D. PARRY & J. HAMILTON-TAYLOR, 2000: Further evidence of elemental composition as an indicator of the bioavailability of humic substances to bacteria. – *Limnol. Oceanogr.* **45**: 237-241.
- HUOVINEN, P. S. , H. PENTTILÄ, M. R. SOIMASUO, 2000: Penetration of UV radiation into Finnish lakes with different characteristics. – *Int. J. Circumpolar Health* **59**: 15-21.
- IMAI, A. , T. FUKUSHIMA, K. MATSUSHIGE & Y. H. KIM, 2001: Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. – *Wat. Res.* **35**: 4019-4028.

- JANSSON, M., P. BLOMQUIST, A. JONSSON & A.-K. BERGSTRÖM, 1996: Nutrient limitation of bacterioplankton, autotrophic and mixotrophic phytoplankton, and heterotrophic nanoflagellates in Lake Örräsket. – *Limnol. Oceanogr.* **41**: 1552-1559.
- JONSSON, A., M. MEILI, A.-K. BERGSTRÖM & M. JANSSON, 2001: Whole-lake mineralization of allochthonous and autochthonous organic carbon in a large humic lake (Örräsket, N. Sweden). *Limnol. Oceanogr.* **46**: 1691-1700.
- JØRGENSEN, N. O. G., L. J. TRANVIK, H. EDLING, W. GRANÉLI & M. LINDELL, 1998: Effects of sunlight on occurrence and bacterial turnover of specific carbon and nitrogen compounds in lake water. – *FEMS Microb. Ecol.* **25**: 217-227.
- KALLE, K., 1966: The problem of the Gelbstoff in the sea. *Oceanography and Marine Biology Annual Review* **4**: 91-104.
- KERR, J. B. & C. T. MCELROY, 1993: Evidence for large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion. – *Science* **262**: 1032-1034.
- KIEBER, D. J., J. MC DANIEL & K. MOPPER, 1989: Photochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling. – *Nature* **341**: 637-639.
- KIM, R. & R. G. WETZEL, 1993: The effect of dissolved humic substances on the alkaline phosphatase and the growth of microalgae. – *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **25**: 129-132.
- KIRK, J. T. O., 1976: Yellow substance (gelbstoff) and its contribution to the attenuation of photosynthetically active radiation in the aquatic environment. *In: ALLARD, B. et al.*(eds.) *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment*. Springer 369-390.
- KIRK, J. T. O., 1983: *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*. – Cambridge University Press, Cambridge, U. K.
- KIRK, J. T. O., 1986: *Light and photosynthesis in aquatic environment*. Cambridge University Press pp.401.
- KIRK, J. T. O., 1994: Optics of UV-B radiation in natural waters. – *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* **43**: 1-16.
- KIRK, J. T. O. & P. A. TYLER, 1986: The spectral absorption and scattering properties of dissolved and particulate components in relation to the underwater light field of some tropical Australian freshwaters. – *Freshwater biol.* **16**: 573-583.
- KORTELAJNEN, P., 1999: Occurrence of humic waters. Temporal and spatial variability. *In: KESKITALO J. & P. ELORANTA* (eds). *Limnology of humic waters*. Leiden. The Netherlands. p. 46-55.

- KRAUSE-JENSEN, D. & K. SAND-JENSEN, 1998: Light attenuation and photosynthesis of aquatic plant communities. – *Limnol. Oceanogr.* **4**: 396-407.
- KUKKONEN, J., J. F. MCCARTHY & A. OIKARI, 1990: Effects of XAD-8 fractions of dissolved organic carbon on the sorption and bioavailability of organic micropollutants. – *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **19**: 551-557.
- LAURION I., M. VENTURA, J. CATALAN, R. PSENNER & R. SOMMARUGA, 2000: Attenuation of ultraviolet radiation in mountain lakes: factors controlling the among – and within – lake variability. – *Limnol. Oceanogr.* **45**: 1274-1288.
- LE, J., J. D. WEHR & L. CAMPBELL, 1994: Uncoupling of bacterioplankton and phytoplankton production in fresh waters is affected by inorganic nutrient limitation. – *Appl. Environ. Microbiol.* **60**: 2086-2093.
- LEAN, D. R. S., 1998: Attenuation of solar radiation in humic waters. *In*: D. O. HESSEN & L. J. TRANVIK (eds.) *Aquatic humic substances*. p. 109-124. Springer-Verlag.
- LEAVITT, P. R., R. D. VINEBROOKE, D. B. DONALD, J. P. SMOL & D. W. SCHINDLER, 1997: Past ultraviolet radiation environments in lakes derived from fossil pigments. – *Nature* **388**: 457-459.
- LEE, C., & J. A. FUHRMAN, 1987: Relationships between biovolume and biomass of naturally derived marine bacterioplankton. – *Appl. Environ. Microbiol.* **53**: 1298-1303.
- LEENHEER, J.A., 1981: Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. – *Environ.Sci.Technol.* **15**: 578-587.
- LEFF, L.G. & J. L. MEYER, 1991: Biological availability of dissolved organic carbon along the Ogeechee River. – *Limnol. Oceanogr.* **36**: 315-323.
- LINDELL, M. J., W. GRANÉLI & L. J. TRANVIK, 1995: Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter. – *Limnol. Oceanogr.* **40**: 195-199.
- MAC CARTHY, P. & J. A. RICE, 1985: Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. *In*: AIKEN *et al.* (eds.) *Humic substances in soil, sediment and water*. John Wiley & Sons 527-584.
- MACCARTHY P. & I. H. SUFFET (eds.), 1989: *Aquatic humic substances: influence on fate and treatment of pollutants*. Washington, DC: American Chemical Society, *Advances in chemistry series*; 219.
- MACKEY, D., 1984: Trace metals and productivity of shelf waters of North West Australia. – *Australian Journal of Marine and Freshwater Research* **35**: 505-516

- McKNIGHT, D. M. & G. R. AIKEN, 1998: Sources and age of aquatic humus. *In*: HESSEN, D. O. & L. J. TRANVIK (eds). *Aquatic Humic Substances*. Springer-Verlag: 9-39.
- MEIER, J. R., H. P. RINGHAND, W. E. COLEMAN, J. W. MUNCH, R. P. STREICHER, W. H. KAYLOR & K. M. SCHENCK, 1985: *Mutation Res.* **157**:111.
- MEILI, M., 1992: Sources, concentrations and characteristics of organic matter in softwater lakes and streams of the Swedish forest region. – *Hydrobiologia* **229**: 23-41.
- MEYER, J. L., R. T. EDWARDS & R. RISLEY, 1987: Bacterial growth on dissolved organic carbon from a blackwater river. – *Microb. Ecol.* **13**: 13-29
- MORAN, M. A. & HODSON, 1990: Bacterial production on humic and nonhumic components of dissolved organic carbon. - *Limnol. Oceanogr.* **35**: 1744-1756.
- MORRIS, D. P. & B. P. HARGREAVES, 1997: The role of photochemical degradation of dissolved organic carbon in regulating the UV transparency of three lakes on the Pocono Plateau. – *Limnol. Oceanogr.* **42**: 239-249.
- MORRIS, D. P., H. ZAGARESE, C. E. WILLIAMSON, E. G. BALSEIRO, B. R. HARGREAVES, B. MODENUTTI, R. MOELLER & C. QUEIMALINOS, 1995: The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon. – *Limnol. Oceanogr.* **40**: 1381-1391.
- MOUNIER S., N. PATEL, L. QUILICI, J. Y. BENAÏM & C. BENAMOU, 1999: Three-dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon river. - *Water Research*. **33**: 1523-1533.
- MÓZES A., M. PRÉSING & L. VÖRÖS, 2006: Seasonal dynamics of picocyanobacteria and picoeucaryotes in a large shallow lake (Lake Balaton, Hungary). - *International Review of Hydrobiology* **91**: 38-50.
- MÜNSTER, U. & R. J. CHRÓST, 1990: Origin, composition, and microbial utilization of dissolved organic matter. *In*: J. OVERBECK & R. J. CHRÓST (eds.) *Aquatic microbial ecology*. Springer-Verlag. New York. p. 8-46.
- MÜNSTER, U., K. SALONEN & T. TOLONEN, 1999: Food webs of humic waters. Decomposition. *In*: J. KESKITALO and P. ELORANTA (eds.) *Limnology of humic waters*. Backhuys Publishers, Leiden. The Netherlands. p.:225-264.
- NEWCOMBE, G., M. DRIKAS, S. ASSEMI & R. BECKETT, 1997: Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: I. Characterisation of concentrated reservoir water. – *Wat. Res.* **31**: 965-972.
- OHLE, W., 1935: Organische Kolloide in ihrer Wirkung auf den Stoffhaushalt der Gewässer. - *Naturwissenschaften* **35**: 480-484.
- OHLE, W., 1937: Kolloidgele als Nährstoffregeneratoren der Gewässer. - *Naturwissenschaften* **37**: 471-474.

- PEURAVUORI, J. & K. PIHLAJA, 1991: Isolation and fractionation of humic substances in lake waters. *In*: ALLARD, B., H. BORÉN & A. GRIMVALL (eds). Humic substances in the Aquatic and Terrestrial Environment. Springer-Verlag: 123-134.
- PRAKASH, A., M. A. RASHID, A. JENSEN & D. V. SUBBA RAO, 1973: Influence of humic substances on the growth of marine phytoplankton: Diatoms. - *Limnol.Oceanogr.* **18**: 516-524.
- PRAKASH, A., A. JENSEN & M. A. RASHID, 1975: Humic substances and aquatic productivity. *In*: D. POVOLEDO & H. L. GOLTERMAN (eds.) Humic substances. Their structure and function in the biosphere.-Proc. int. Meet. Humic substances, Nieuwersluis, (1972) Pudoc, Wageningen. Centre for Agricultural Publishing and Documentation 259-265.
- RASMUSSEN, J. B., B. L. GODBOUT & M. SCHALLENBERG, 1989: The humic content of lake water and its relationship to watershed and lake morphometry. - *Limnol. Oceanogr.* **34**: 1336-1343.
- SALONEN, K. & A. LEHTOVAARA, 1992: Migrations of hameoglobin-reach *Daphnia longispina* in a small, steeply stratified, humic lake with anoxic hypolimnion. - *Hydrobiol.* **229**: 271-288.
- SALONEN, K. & A. VÄHÄTALO, 1994: Photochemical mineralisation of dissolved organic matter in lake Skjervatjern. - *Environ. Internat.* **20**: 307-312.
- SCHINDLER, D. W., 1977: Evolution of phosphorus limitation in lakes. - *Science* **195**: 260-262.
- SCHINDLER, D. W., P. J. CURTIS, B. R. PARKER & M. P. STANTON, 1996: Consequences of climate warming and lake acidification for UV-B penetration in North American boreal lakes. - *Nature* **379**: 705-707.
- SCULLY, N. M. & D. R. S. LEAN, 1994: The attenuation of ultraviolet radiation in temperate lakes. - *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* **43**: 135-144.
- SERVAIS, P., A. ANZIL & C. VENTRESQUE, 1989: Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. - *Appl. Environ. Microbiol.* **55**: 2732-2734.
- SHAPIRO, J., 1957: Chemical and biological studies on the yellow organic acids of lake water. - *Limnol.Oceanogr.* **2**:161-179.
- SMITH, R. C., K. S. BAKER, 1979: Penetration of UV-B and biologically effective dose-rates in natural waters. - *Photochem. Photobiol.* **29**: 311-323.
- SMITH, R. E. H., J. A. FURGAL, M. N. CHARLTON, B. M. GREENBERTG, V. HIRIART & C. MARWOOD, 1999: Attenuation of ultraviolet radiation in a large lake with low dissolved organic matter concentrations. - *Can. J. Fish Aquat. Sci.* **56**: 1351-1361.

- SOMMARUGA R. & R. PSENNER, 1997: Ultraviolet radiation in a high mountain lake of the Austrian Alps: air and underwater measurements. – *Photochem. Photobiol.* **65**: 957-963.
- SMITH, E. M. & Y. T. PRAIRIE, 2004: Bacterial metabolism and growth efficiency in lakes: the importance of phosphorus availability. – *Limnol. Oceanogr.* **49**: 137-147.
- SØNDERGAARD, M. & M. MIDDELBOE, 1995: A cross-system analysis of labile dissolved organic carbon. – *Mar. Ecol. Prog.* **118**: 283-294.
- STANDARD METHODS, 1995: Eaton A. D., L. S. Clesceri & A. E. Greenberg (eds.) 19th Edition American Public Health Association, Washington.
- STEINBERG, A. & U. MÜNSTER, 1985: Geochemistry and ecological role of humic substances in lake water. *In: Aiken et al.* (eds.) *Humic substances in soil, sediment and water.* John Wiley & Sons 105-145.
- STEVENS, R. J. & B. M. STEWART, 1982: Concentration, fractionation and characterization of soluble organic phosphorus in river water entering Lough Neagh. – *Water Res.* **16**: 1507-1519.
- STEWART, A. J. & R. G. WETZEL, 1982: Influence of dissolved humic material on carbon assimilation and alkaline phosphatase activity in natural algal-bacterial assemblages. – *Freshwater Biol.* **12**: 369-380.
- STROME, D. J. & M. C. MILLER, 1978: Photolytic changes in dissolved humic substances. – *Int. Ver. Theor. Angew. Limnol. Verh.* **20**: 1248-1254.
- SUNDA, W. & J. A. M. LEWIS, 1978: Effect of complexation by natural organic ligands on the toxicity of copper to a unicellular alga, *Monochrysis lutheri*. – *Limnol. Oceanogr.* **23**: 870-876.
- TALLING, J. F., 1971: The underwater light climate as a controlling factor in the production ecology of freshwater phytoplankton. – *Mitt. Int. Verein. Limnol.* **19**: 214-243.
- TATE, C. M. & J. L. MEYER, 1983: The influence of hydrological conditions and successional state on dissolved organic carbon export from forested watersheds. – *Ecology.* **64**: 25-32.
- THIENEMANN, A., 1925: *Die Binnengewässer Mitteleuropas.* Binnengewässer 1. pp. 255.
- THURMAN, E. M. & R. L. MALCOLM, 1981: Preparative isolation of aquatic humic substances. – *Environ. Sci. Technol.* **15**: 436-466.

- TIINA, T., 2004: Role of allochthonous and autochthonous dissolved organic matter (DOM) as a carbon source for bacterioplankton in boreal humic lakes. – Academic Dissertation in Hydrobiology.
- TILZER, M. M., N. STAMBLER & C. LOVENGREEN, 1995: The role of phytoplankton in determining the underwater light climate in Lake onstanze. – *Hydrobiologia* **316**: 161-172.
- TIPPING, E. & D. COOKE, 1982: The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of Goethite (α -FeOOH) in freshwaters. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**:75-80.
- TOMBÁ CZ, E., 2002a: Humuszanyagok a környezeti rendszerekben. – Magyar Kémikusok Lapja **57**: 306-313.
- TOMBÁ CZ, E., 2002b: A humuszanyagok hatá felületi és kolloid tulajdonságai. – Magyar Kémiai Folyóirat **10**: 435-443.
- TOOLAN, T., J. R. WEHR & S. FINDLAY, 1991: Inorganic phosphorus stimulation of bacterioplankton production in a mesoeutrophic lake. – *Appl. Environ. Microbiol.* **57**: 2074-2078.
- TOURATIER, F., L. LEGENDRE & A. VÉZINA, 1999: Model of bacterial growth influenced by substrate C:N ratio and concentration. – *Aquat. Microb. Ecol.* **19**: 105-118.
- TRANVIK, L. J. & M. G. HÖFLE, 1987: Bacterial growth in mixed cultures on dissolved organic carbon from humic and clear waters. - *Applied and Environmental Microbiology* **53**: 482-488.
- TRANVIK, L. J., 1988: Availability of dissolved organic carbon for planktonic bacteria in oligotrophic lakes of differing humic content. – *Microb. Ecol.* **16**: 311-322.
- V.-BALOGH K. & VÖRÖS L., 1995: Huminanyagok hatása a Keszthelyi-öböl vizének optikai tulajdonságaira. – XXXVII. Hidrobiológus Napok, Tihany, 1995 szeptember 20-22. (Szerk. BÍRÓ P.) Biomonitorozás- Biodiverzitás. *Innopress Kft.* 45-48.
- V.-BALOGH, K & L. VÖRÖS, 1996: Oldott huminanyagok a Kis-Balatonban és hatásuk a Keszthelyi-medencére. *In*: Pomogyi P. (eds) 2. Kis-Balaton Ank. PATE GMKSZ TIK Nyomda, Keszthely 555-565.
- V.-BALOGH, K, 1997: Oldott humuszalkotó anyagok vizsgálata a KBVR területén, megjelenésük és jelentőségük a Keszthelyi-öbölben. Kutatási jelentés az OVIBER Kft részére. Tihany pp. 37.
- V.-BALOGH, K. & L. VÖRÖS, 1997: High bacterial production in hypertrophic shallow reservoirs rich in humic substances. – *Hydrobiol.* **342/343**: 55-61.
- V.-BALOGH, K., E. KONCZ, L. VÖRÖS, 1997: Huminanyagok hatása a bakterioplanktonra a Kis-balatonban és a Balatonban. – *Hidrológia Közlöny* **77**: 46-47.

- V.-BALOGH K., L. HIRIPI., M. PRÉSING, & Z. KÓNYA, 1998: Izolációs technikák alkalmazása oldott huminanyagok vizsgálatában. - Hidrológiai Közlöny **78**: 383-384.
- V.-BALOGH K. & L. VÖRÖS, 1999: Carbon cycle in the western basin of Lake Balaton (Hungary) –*Lake99 Sustainable Lake Management of Lakes. 17-21 May 1999, Copenhagen Denmark, Volume II. S14A-6-S14A-7.*
- V.-BALOGH, K., 1999: Oldott huminanyagok hatása a Balaton vízminőségére, Zárójelentés a Miniszterelnöki Hivatal részére. Tihany pp. 83
- V.-BALOGH, K., M. PRÉSING, E. KONCZ & L. VÖRÖS, 1999: Huminanyagok képződése nád (*Phragmites australis*) aerob és anaerob dekompozíciója során. - Hidrológiai Közlöny **79**: 341-342.
- V.-BALOGH, K. & L. VÖRÖS, 2001: Wetlands on the watershed of Lake Balaton and their impact on water quality. BIWAKO 2001. 9th International Conference on the Conservation and Management of Lakes. *Conference Proceedings. Session 5. 5B-P06*: 197-200.
- V.-BALOGH, K., N. TÓTH & M. BOKROS, 2001: Oldott szervesanyagok mennyisége és minősége a Balatonban. – Hidrológiai Közlöny. **81**: 497-499.
- V.-BALOGH, K., 2002: Hidrogénperoxid képződés felszíni vizekben.- Hidrológiai Közlöny. **82**: 140-142.
- V.-BALOGH, K., L. VÖRÖS, N. TÓTH & M. BOKROS, 2003: Changes of organic matter's properties along the longitudinal axis of a large shallow lake (Lake Balaton). Hydrobiology **506-509**: 67-74.
- V.-BALOGH, K., L. VÖRÖS, A. W. KOVÁCS & N. TÓTH, 2006: The formation of hydrogen peroxide by photodegradation of chromophoric organic substances in fresh waters. In: Frimmel F. H. and G. Abbt-Braun (Eds). Humic substances - linking structure to functions. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006, Universität Karlsruhe (TH). **45**: 909-912
- VÄHÄTALO, A., 2000: Role of photochemical reactions in the biogeochemical cycling of detrital carbon in aquatic environments. Dissertationes Biocentri Viikki Universitatis Helsinkiensis **3**: 1-43.
- VINCENT, W. F. & S. ROY, 1993: Solar ultraviolet radiation and aquatic primary production: damage, protection and recovery. – Environ. Rev. **1**: 1-12.
- VOLK, C. J., C. B. VOLK & L. A. KAPLAN, 1997: Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater. – Limnol. and Oceanogr. **42**: 39-44.
- VÖRÖS L., K. V.-BALOGH & E. KONCZ, 1996: Szervesanyagtermelés és lebontás a Kis-Balatonban. 2. Kis-Balaton Ankét. PATE. Keszthely, 542-553.
- VÖRÖS, L. & K. V.-BALOGH, 1998: A Balaton Keszthelyi-medencéjének szénforgalma. - Hidrológiai Közlöny **78**: 385-386.

- VÖRÖS L., V.-BALOGH K., KONCZ E. & KOVÁCS A. (2003) Phytoplankton and bacterioplankton production in reed covered water bodies. - *Aquatic Botany* . **77**: 99-110.
- VÖRÖS L., V.-BALOGH K., KONCZ E. & KOVÁCS A., 2003: Phytoplankton and bacterioplankton production in reed covered water bodies.- *Aquatic Botany* **77**: 99-110.
- WAISER, M. J. & R. D. ROBARTS, 2000: Changes in composition and reactivity of allochthonous DOM in a prairie saline lake. - *Limnol. Oceanogr.* **45**: 763-774.
- WANG, Z. D., B. C. PANT, C. H. LANGFORD, 1990: Spectroscopic and structural characterization of a Laurentian fulvic acid: Notes on the origin of the color. *Analytica Chimica Acta.* **232**: 43-49.
- WETZEL, R. G. 1983: *Limnology*. Saunders: 767 pp.
- WETZEL, R. G., P. G. HATCHER, T. S. BIANCHI, 1995: Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. - *Limnol. Oceanogr.* **40**: 1369-1380.
- WILLIAMSON, C. E., D. P. MORRIS, M. L. PACE & O. G. OLSON, 1999: Dissolved organic carbon and nutrients as regulators of lake ecosystems: Resurrection of a more integrated paradigm. - *Limnol. Oceanogr.* **44**: 795-803.
- WOODWELL, G. M., R. H. WHITTAKER, W. A. REINERS, G. E. LIKENS, C. C. DELWICHE & D.B.BOTKIN 1978: The biota and the world carbon budget. - *Science* **199**: 141-416.
- YAN, N. D., W. KELLER, N. M. SCULLY, D. R. S. LEAN & P. J. DILLON, 1996: Increased UV-B penetration in lake owing to droughtinduced acidification. – *Nature* **381**: 141-143.

8. Az értekezés anyagával összefüggésben megjelent közlemények

- V.-BALOGH, K., M. BOKROS, N. TÓTH & L. VÖRÖS (2000) Characterization of dissolved humic substances in a large shallow lake (Lake Balaton, Hungary). In: Entering the Third Millenium with a common approach to Humic Substances and Organic Matter in Water, Soil and Sediments. 10th International Meeting of the International Humic Substances Society (IHSS 10) 24-28 July 2000 Toulouse (France) Proceedings **2**: 831-834.
- V.-BALOGH K., TÓTH N. & BOKROS M. (2001): Oldott szervesanyagok mennyisége és minősége a Balatonban. Hidrológiai Közlöny **81**:497-499.
- V.-BALOGH, K., L. VÖRÖS, N. TÓTH & M. BOKROS (2003) Changes of organic matter's properties along the longitudinal axis of a large shallow lake (Lake Balaton). Hydrobiologia **506-509**: 67-74.
- V.-BALOGH K., TÓTH N. & VÖRÖS L. (2004) Meteorológiai és hidrológiai változások hatása az oldott szerves(humin)anyagok vízminőség alakító szerepére a Balatonban. In: MAHUNKA S. & BANCZEROWSKI J.-né (Eds.) A Balaton kutatásának 2003. évi eredményei. Magyar Tudományos Akadémia, Budapest 45-53.
- TÓTH N., V.-BALOGH K. & VÖRÖS L. (2004) Oldott szervesanyagok biológiai hozzáférhetősége a Balatonban. Hidrológiai Közlöny **84**: 180-182.
- SZENTES G., TÓTH N., V.-BALOGH K. & MARTON A. (2004) Az oldott szervesanyagok molekulaméret eloszlása és humintermészete a Balatonban. Hidrológiai Közlöny **84**: 153-155.
- V.-BALOGH K., TÓTH N. & VÖRÖS L. (2005) Meteorológiai és hidrológiai változások hatása az oldott szerves(humin)anyagok vízminőség alakító szerepére a Balatonban. In: MAHUNKA S. & BANCZEROWSKI J.-né (Eds.) A Balaton kutatásának 2004. évi eredményei. Magyar Tudományos Akadémia, Budapest 46-55.
- TÓTH N., SZENTES G. & V.-BALOGH K. (2005) Fotokémiai és bakteriális bontás hatása az oldott szervesanyagok minőségére. Hidrológiai Közlöny **85**: 155-157.
- V.-BALOGH, K., M. PRÉSING, L. VÖRÖS, & N. TÓTH (2006) A study of the decomposition of reed (*Phragmites australis*) as a possible source of aquatic humic substances by measuring the natural abundance of stable carbon isotopes. Int. Rev. Hydrobiol. **91**: 15-28.
- V.-BALOGH, K., L. VÖRÖS, A. W. KOVÁCS & N. TÓTH (2006) The formation of hydrogen peroxide by the photodegradation of chromophoric organic substances in fresh waters. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society. pp.: 909-912.

- TÓTH, N. & K. V.-BALOGH (2006) Meteorologic and hydrologic effects on the concentration of humic and nonhumic DOC fractions in a small river. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society. pp.: 677-680.
- VÖRÖS, L., K. V.-BALOGH & N. TÓTH (2006) The attenuation of solar ultraviolet radiation in shallow waters – the role of chromophoric organic substances. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society. pp.: 673-676.
- V.-BALOGH K., TÓTH N., SOMOGYI B. & VÖRÖS L. (2006) Allochton oldott szervesanyagok biológiai hozzáférhetősége balatoni befolyókban. Hidrológiai Közlöny. **86**: 133-135.
- TÓTH N. & V.-BALOGH K. (2006) Meteorológiai és hidrológiai tényezők hatása a szerves szén frakciók koncentrációjának időbeli változására a Zala folyó torkolatában. Hidrológiai Közlöny. **86**: 130-132.
- V.-BALOGH K., TÓTH N. & VÖRÖS L. (2006) Meteorológiai és hidrológiai változások hatása az oldott szerves(humin)anyagok vízminőség alakító szerepére a Balatonban. In: MAHUNKA S. & BANCZEROWSKI J.-né (Eds.) A Balaton kutatásának 2005. évi eredményei. Magyar Tudományos Akadémia, Budapest 36-44.
- TÓTH, N., L. VÖRÖS, A. MÓZES & K. V.-BALOGH (benyújtott) Biological availability and humic properties of dissolved organic carbon in Lake Balaton (Hungary) Hydrobiologia

9. Tézisek

(Új eredmények összefoglalása)

1. A Zala folyó oldott szerves szén terhelése a csapadékos 2004-es évben (2617 tonna/év) jelentősen meghaladta az aszályos 2003-ban (1138 tonna/év) mért értéket. A csapadékos évben a DOC koncentráció a vízhozam növekedésével nem mutatott szoros összefüggést, míg aszály idején a vízhozam növekedésével csökkent. Ugyanakkor a huminanyagok hozzájárulása az összes DOC koncentrációhoz valamelyest kisebb volt 2004-ben, mint az aszályos 2003-ban. Szoros pozitív összefüggést találtunk a hőmérséklet és a DOC koncentráció között mindkét évben. Az eredményekből az következik, hogy a folyó bő vízhozama 2004-ben nagyobb szerepet játszott a szervesanyagok Kis-Balatonból való kioldásában, mint koncentrációjuk felhígításában.
2. A Balatonba jutott allochton (és részben ott képződött, autochton) oldott szervesanyagok mennyiségi, de főleg minőségi átalakuláson mennek át a Zala folyó torkolatától a kifolyásig megtett út során a hosszanti kiterjedésű tóban. A DOC koncentráció, a fluoreszcencia és színintenzitás valamint a huminanyagok részesedése a totál DOC 'pool'-ból csökkent, míg a nagyobb nominális molekulaméretű DOC frakció relatív mennyisége nőtt. 1999-ben és 2003-ban is a Zala folyó torkolatában a huminanyagok adták az összes DOC döntő részét (75%, 65%), mely a tó keleti területéig 55% illetve 52%-ra csökkent. A fulvosavak hozzájárulása a huminanyag 'pool'-hoz 1999-ben 75%-ról 99%-ra nőtt a tóban való tartózkodás során, míg 2003-ban ezen értékek 80-99% között változtak.
3. Előbbi változások (2. Tézispont) hátterében elsősorban fotolitikus és mikrobiális bomlási folyamatok állnak. A Zala folyó vizében a fotolízis hatására (közvetlen és közvetett) a DOC koncentráció a fluoreszcencia és színintenzitás, a huminanyagok részesedése csökkent. A mikrobiális bontás eredményeként szintén csökkent a huminanyagok részesedése. Ugyanakkor, ami a szervesanyagok molekulaméret eloszlásának változását illeti, mind a mikrobiális (>10000 Dalton) mind a fotolitikus (3000-10000 Dalton) bontás inkább a nagyobb méretfrakciójú DOC csökkenésével járt.
4. Kísérleteink eredményei szerint a biológiailag hozzáférhető DOC a Zala folyó torkolatában $1,4 \text{ mg l}^{-1}$ – $1,8 \text{ mg l}^{-1}$ (9-14%) volt, nem különbözött szignifikánsan a tápelemekkel dúsított és az anélküli variánsokban. A Keszthelyi-medencében a

baktériumok számára felvehető DOC $0,4 \text{ mg l}^{-1}$ – $0,8 \text{ mg l}^{-1}$ (6-9%) közé esett, a legnagyobb értéket ősszel, a legkisebbet télen kaptuk. A tápelemdúsítás itt sem eredményezett különbséget. A Siófoki-medencében az eredeti vízben a hozzáférhető DOC maximum $0,52 \text{ mg l}^{-1}$ (5%) volt nyáron, amikor az ásványi tápanyagok limitálták a baktériumok szaporodását. A nyári maximum feltehetően azzal van összefüggésben, hogy a fotolitikus hatások hozzájárultak a szervesanyagok biológiai hozzáférhetőségének növekedéséhez. A biológiailag hozzáférhető DOC koncentráció csökkenése a Zala folyó torkolatától a tó keleti medencééig azt bizonyítja, hogy a szervesanyagok perzisztensebbé, hozzáférhetetlenebbé válnak a tóban való tartózkodás során.

5. A vízoszlopban a napsugárzás lehatolási mélysége a Zala folyó torkolatától a tó keleti medencéjéig nőtt, a hullámhossz csökkenésével azonban minden esetben csökkent. Ez azt jelenti, hogy a sugárzás legmélyebbre hatol le a Balaton keleti medencéjében, és legkevésbé a Zala folyó torkolatában. A keleti medencében a legnagyobb hullámhosszú PAR sugárzás 1%-os lehatolási mélysége 3,5 m, az UV-A sugárzásé legfeljebb 2 m, míg az UV-B sugárzásé 1 m volt. A Zala folyó torkolatában a PAR még 2,5 m-re lehatolt, azonban az UV-A sugárzás legfeljebb 0,3, az UV-B pedig 0,1 m mélyre hatol le. Ezekből az eredményekből arra lehet következtetni, hogy a Balaton nyíltvízi területei és a Zala folyó torkolata jobban különböznek a vízalatti UV-sugárzás, mint a fotoszintetikusan aktív sugárzás tekintetében. Ennek okaként kimutattuk, hogy a Zala folyó torkolatában meghatározó az oldott huminanyagok szerepe a vízalatti fényklíma alakításában. A Balatonban a lebegőanyagok szerepe domináns, azonban e mellett az oldott huminanyagok részesedése a fényklíma alakításában gyakran az algákéval megegyező.

10. Theses

1. The annual dissolved organic carbon (DOC) load of the River Zala was significantly higher (2617 tons) in the rainy 2004 year, than in the droughty 2003 (1138 tons). The DOC concentration has not revealed any positive correlation with the increasing discharge in the rainy year, while it decreased by the increasing discharge in the droughty year. The contribution of humic substances (HS) to the total DOC was lower in 2004 than in the droughty 2003. A close correlation was found between the temperature and the DOC concentration in both years. The obtained results suggest that the increased discharge of the River Zala plays a higher roll in the washing out the organic substances from the Kis-Balaton reservoir in 2004 than the dilution of their concentration has less importance on the DOC load.
2. The allochthonous dissolved organic substances getting into the Lake Balaton (and the autochthonous, partially those developed there) go through quantitative and mainly qualitative changes in the course of their way along the longitudinal axis of the Lake from the Mouth of the River Zala to the outflow. The DOC concentration and the fluorescence and the colour intensity as well as the contribution of the HS concentration to the total DOC pool decreased, while the relative amount of the largest molecular size fraction of DOC incresed. The contribution of humic substances to the total DOC was dominant both in 1999 (75%) and in 2003 (65%) at the mouth of the River Zala, which decreased to 55% and 52% to the eastern basin of the lake. The contribution of fulvic acids to the pool of humic substances increased from 75% to 99% during the residence in the lake in 1999, while it varied from 80% to 99% in 2003.
3. In the background of these changes (Thesis 2.) are the photochemical and microbial degradation processes. Due to the photolysis (direct and indirect) the DOC concentration, the intensity of fluorescence and colour and the contribution of HS decreased. The contribution of HS by the microbial degradation decreased, too. In connection with the change of nominal molecular weight cut-offs of the organic

substances were the largest DOC fraction in both the microbial (> 10000 Da) and the photolytical (3000-10000 Da) degradation.

4. According our results the biological available DOC was between 1,4 – 1,8 mg l⁻¹ (9 - 14%) in the River Zala. There were no significant differences found in the BDOC values of the experimental variants (original water and with inorganic nutrients addition). The BDOC concentration was between 0,4 - 0,8 mg l⁻¹ (6 - 9%) in the water of the Keszthely basin, the lowest value was found in the winter and the highest one in the autumn. No significant differences were found in the values of the BDOC concentration between the treatments. The maximum BDOC concentration (0,52 mg l⁻¹; 5%) has been found in the original water of Siófok basin in summer, when the bacterial growth was limited by the inorganic nutrient. The maximum BDOC value has been found in summer, due to the photolytical degradation, which increases the biological availability of organic substances. The decrease of the biologically available dissolved organic carbon from the mouth of the River Zala to the eastern basin of the lake demonstrates that the organic substances became more refractory and more unavailable during their residence in the lake.
5. In the water coloumn the depth of the penetration of the light increased from the mouth of the River Zala to the eastern part of the lake, but it decreased by the decrease of the wavelength in all cases. This means that the light penetration depth is the highest at the eastern basin of the lake and the lowest at the mouth of the River Zala. The 1% depth (depth of penetration to 1% of the sub-surface irradiance) of the photosynthetically active radiation (PAR) was 3.5 m, UV-A 2 m and UV-B 1 m at the eastern basin of the lake. The 1% depth of PAR was 2.5 m, UV-A 0.3 m and UV-B 0.1 m at the mouth of the River Zala. These results suggest that there are higher differences between underwater UV-climate of open water areas of Lake Balaton and mouth of the River Zala than between their PAR climate. It was shown that the role of dissolved humic substances is dominant in the underwater light climate at the mouth of the River Zala. The role of suspended solids is dominant in Lake Balaton, but in addition to this, the contribution of dissolved humic substances is often equal with that of the algae in forming the light climate.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, DR. V.-BALOGH KATALINNAK, a biológiai tudomány kandidátusának munkám irányításáért.

Köszönettel tartozom PhD tanulmányaim elvégzésének lehetőségéért a Pannon Egyetem Környezettudományi Doktori Iskolája vezetőinek, DR. MÉSZÁROS ERNŐ akadémikusnak, DR. PÓSFAL MIHÁNY egyetemi docensnek. Köszönettel tartozom DR. PADISÁK JUDITNAK az MTA doktorának, belső konzulensemnek, a Pannon Egyetem Limnológia Tanszék tanszékvezető egyetemi tanárának.

Köszönettel tartozom a Magyar Tudományos Akadémia Balatoni Limnológiai Kutatóintézet volt és jelenlegi igazgatójának, DR. HERODEK SÁNDORNAK a biológia tudomány doktorának és DR. BÍRÓ PÉTER akadémikusnak, hogy kutatómunkámat az intézetben végezhettem.

Sokoldalú segítséget kaptam DR. VÖRÖS LAJOSTÓL, az MTA doktorától, az MTA BLKI Hidrobotanikai Osztály vezetőjétől.

Segítségükért köszönetet mondok az MTA BLKI kutatóinak, közülük név szerint: DR. PRÉSING MÁTYÁSNAK a biológiai tudomány kandidátusának, DR. KOVÁCS ATTILA tudományos munkatársnak, DR. TÓTH VIKTOR tudományos munkatársnak, DR. FARKAS ANNA tudományos főmunkatársnak.

Köszönettel tartozom továbbá a laboratóriumi asszisztenseknek, KISMÖDINÉ LAKATOS ERZSÉBETNEK, NÉMETH BALÁZSNAK, KOZMA ERIKÁNAK és HORVÁTH TERÉZIÁNAK, akik segítségemre voltak a mintavételek és a laborkísérletek kivitelezésében. Köszönettel tartozom a mintavételekben nyújtott segítségéért DOBOS GÉZA, hajóvezetőnek.

Köszönet BOKROS MANASSÉ és SZENTES GABRIELLA a Pannon Egyetem volt egyetemi és PhD hallgatóinak a közösen végzett mérésekért, kísérletekért.

Köszönettel tartozom a Nugat-Dunántúli Környezetvédelmi és Vízügyi Igazgatóságnak, a vízhozam adatokért.

A kutatómunka az OTKA (T 030302) valamint a Miniszterelnöki Hivatal – Magyar Tudományos Akadémia Titkársága (A Balaton védelmét szolgáló középtávú kutatási terv) anyagi támogatásával valósult meg, köszönet érte.

Függelék

1. Táblázat. Összefoglaló táblázat az oldott szerves szén hozzáférhetőségére végzett kísérletben a Zala folyó torkolatában

Évszak	Kezelés	Bakt.abundancia növekedés (10 ⁶ ml ⁻¹)	Bakt.biomassza növekedés (10 ⁶ µm ³)	DOC csökkenés (mg l ⁻¹)	DOC csökkenés (%)	Baktérium C _n /kezdeti DOC (µg mg ⁻¹)	Baktérium C _v /kezdeti DOC (µg mg ⁻¹)
Tavaszi	-	1.43±0.67	0.19±0.04	1.54±0.36	11.19±2.57	2.05±0.96	3.01±0.81
	+N+P	1.51±0.95	0.12±0.06	1.56±0.52	11.19±3.76	2.18±1.36	2.01±0.43
Nyári	-	1.20±0.47	0.15±0.09	1.73±0.42	10.50±2.65	2.66±1.02	2.07±1.21
	+N+P	1.18±0.52	0.11±0.005	1.57±0.35	9.53±2.16	1.51±0.78	1.52±0.07
Őszi	-	1.71±0.70	0.15±0.04	1.43±0.37	9.30±2.43	2.23±0.92	2.20±0.65
	+N+P	1.95±0.15	0.08±0.01	1.45±0.49	9.45±3.17	2.44±0.20	1.25±0.21
Téli	-	2.67±1.38	0.25±0.03	1.46±0.07	11.57±0.54	4.14±2.17	4.37±0.64
	+N+P	3.72±0.15	0.30±0.01	1.86±0.28	14.64±2.19	5.85±0.24	5.18±0.26

2. Táblázat. Összefoglaló táblázat az oldott szerves szén hozzáférhetőségére végzett kísérletben a Keszthelyi-medence területén

Évszak	Kezelés	Bakt.abundancia növekedés (10 ⁶ ml ⁻¹)	Bakt.biomassza növekedés (10 ⁶ µm ³)	DOC csökkenés (mg l ⁻¹)	DOC csökkenés (%)	Baktérium C _n /kezdeti DOC (µg mg ⁻¹)	Baktérium C _v /kezdeti DOC (µg mg ⁻¹)
Tavaszi	No N+P	1.02±0.13	0.12±0.08	0.50±0.09	6.38±1.17	3.09±0.51	3.55±2.27
	N+P	1.39±0.03	0.19±0.07	0.74±0.31	9.42±3.93	3.59±0.08	5.50±2.10
Nyári	No N+P	0.90±0.20	0.12±0.14	0.56±0.32	6.05±3.47	1.98±0.43	3.04±3.54
	N+P	0.95±0.33	0.03±0.02	0.65±0.08	7.10±0.85	2.08±0.73	0.80±0.49
Őszi	No N+P	1.16±0.40	0.10±0.04	0.82±0.26	8.72±2.79	2.49±0.87	2.38±1.15
	N+P	0.72±0.69	0.06±0.07	0.63±0.06	6.75±0.68	1.43±1.48	1.63±-
Téli	No N+P	3.97±0.12	0.40±0.05	0.41±0.28	4.19±2.87	8.20±0.25	9.13±1.21
	N+P	4.32±0.84	0.47±0.04	0.42±0.12	4.34±1.20	8.88±1.73	10.88±1.13

3. Táblázat. Összefoglaló táblázat az oldott szerves szén hozzáférhetőségére végzett kísérletben a Siófoki-medence területén

Évszak	Kezelés	Bakt.abundancia növekedés (10 ⁶ ml ⁻¹)	Bakt.biomassza növekedés (10 ⁶ µm ³)	DOC csökkenés (mg l ⁻¹)	DOC csökkenés (%)	Baktérium C _n /kezdeti DOC (µg mg ⁻¹)	Baktérium C _v /kezdeti DOC (µg mg ⁻¹)
Tavaszi	No N+P	0.97±0.02	0.28±0.07	0.09±0.10	1.18±1.31	2.19±0.06	8.05±2.15
	N+P	2.50±0.15	0.38±0.02	0.25±0.10	3.21±1.41	6.15±1.00	11.11±0.68
Nyári	No N+P	0.11±0.04	0.04±0.02	0.52±0.20	5.85±2.22	0.25±0.10	0.11±0.065
	N+P	0.87±0.00	0.07±0.05	0.70±0.22	7.86±2.42	2.05±0.01	1.96±1.37
Őszi	No N+P	0.69±0.30	0.13±0.11	0.30±0.22	3.52±2.63	1.61±0.71	3.52±2.92
	N+P	3.05±0.33	0.37±0.10	0.34±0.16	4.00±1.91	7.07±0.76	9.69±2.62
Téli	No N+P	0.99±0.20	0.32±0.03	0.36±0.18	4.34±2.15	2.36±0.48	8.54±0.90
	N+P	2.97±0.48	0.44±0.26	0.30±0.03	3.62±0.34	7.07±1.15	11.61±6.83

4. Táblázat. UV és PAR extinkciós koefficiens értékek változása a Zala folyó torkolatában 2003 évben

Időpont	K_d (ln m ⁻¹)						
	305 nm	313 nm	320 nm	340 nm	380 nm	395 nm	PAR
máj. 13.	34.96	29.34	28.58	26.55	16.12	13.41	1.67
máj. 27.	35.58	33.65	28.32	26.86	13.81	10.38	1.51
jún. 11.	59.90	39.73	35.91	31.04	16.14	13.49	1.58
jún. 24.	42.74	38.81	34.54	32.62	19.07	15.12	2.52
júl. 7.	52.97	52.15	46.47	30.29	17.84	14.14	2.12
aug. 5.	47.28	32.85	31.43	19.28	18.86	15.41	2.08
szept. 16.	44.83	44.09	42.28	34.59	19.80	15.39	2.07
okt. 1.	40.59	39.25	36.89	33.74	18.44	13.37	1.93
okt. 15.	44.72	41.07	40.05	31.64	15.79	13.06	1.87
okt. 28.	36.84	32.93	29.75	25.30	13.16	9.79	1.14

5. Táblázat. A mért vízminőségi paraméterek változása a Zala folyó torkolatában 2003 évben

Időpont	Hőmérséklet (°C)	Lebegőanyagok (mg l ⁻¹)	Klorofill-a (µg l ⁻¹)	Pt-szín (mg l ⁻¹)
máj. 13.	22.29	3.48	4.68	81.18
máj. 27.	21.66	3.59	4.17	76.14
jún. 11.	26.82	3.40	17.28	89.57
jún. 24.	23.95	7.24	19.67	95.44
júl. 7.	23.13	7.37	21.98	93.76
aug. 5.	23.00	4.61	16.40	107.19
szept. 16.	17.50	4.00	2.02	102.15
okt. 1.	13.54	4.93	1.93	89.57
okt. 15.	10.44	3.59	1.35	87.89
okt. 28.	4.04	0.97	1.22	70.27

6. Táblázat. UV és PAR extinkciós koefficiens értékek változása a Balaton Keszthelyi-medencéjében 2003 évben

Időpont	K_d ($\ln m^{-1}$)						
	305 nm	313 nm	320 nm	340 nm	380 nm	395 nm	PAR
máj. 13.	14.05	12.09	10.69	10.32	7.11	5.97	2.59
máj. 27.	14.97	14.17	11.99	9.04	5.82	5.21	2.34
jún. 11.	12.87	11.24	9.82	6.81	3.98	3.28	
jún. 24.	12.29	11.38	10.41	7.58	4.44	3.66	1.35
júl. 8.	23.90	21.53	19.19	13.00	9.20	8.68	4.28
júl. 21.	13.40	9.56	9.09	6.62	4.09	3.49	1.51
aug. 5.	11.52	9.43	8.45	6.63	4.16	3.66	1.61
szept. 16.	14.72	14.63	13.85	10.66	7.32	6.63	3.12
szept. 30.		10.63	10.14	8.07	5.37	4.63	2.19
okt. 14.	13.09	10.29	9.23	6.88	4.27	3.65	1.65
okt. 28.	10.60	9.02	7.52	5.44	3.17	2.64	1.19

7. Táblázat. A mért vízminőségi paraméterek változása a Balaton Keszthelyi-medencéjében 2003 évben

Időpont	Hőmérséklet (°C)	Lebegőanyagok ($mg\ l^{-1}$)	Klorofill-a ($\mu g\ l^{-1}$)	Pt-szín ($mg\ l^{-1}$)
máj. 13.	22.50	36.44	8.34	13.22
máj. 27.	19.44	30.96	8.69	12.38
jún. 11.	28.60	13.85	4.05	9.86
jún. 24.	24.73	18.46	8.52	11.54
júl. 8.	22.05	70.80	29.64	9.02
júl. 21.	25.50	15.69	13.54	9.02
aug. 5.	26.50	13.73	16.18	10.70
szept. 16.	16.40	42.64	28.96	11.54
szept. 30.	16.29	20.29	14.37	12.38
okt. 14.	12.79	15.66	8.52	12.38
okt. 28.	6.71	7.10	6.90	10.70

8. Táblázat. UV és PAR extinkciós koefficiens értékek változása a Balaton Szigligeti-medencéjében 2003 évben

Időpont	K_d (ln m ⁻¹)						
	305 nm	313 nm	320 nm	340 nm	380 nm	395 nm	PAR
máj. 13.	14.79	10.69	8.93	7.08	4.78	4.43	2.15
máj. 27.		12.35	11.56	8.93	5.90	5.06	2.70
jún. 11.		7.30	6.08	4.35	2.21	1.85	
jún. 24.	13.58	10.72	10.56	7.69	4.94	4.48	2.59
júl. 8.	15.93	14.17	11.84	11.73	7.74	7.30	3.90
júl. 21.	14.07	8.27	7.98	5.69	4.05	3.44	1.68
aug. 5.	11.97	8.45	7.37	5.08	3.08	2.73	1.31
aug. 18.	9.80	9.45	8.24	6.59	4.35	4.00	2.00
szept. 16.	18.51	14.10	14.08	11.31	8.12	7.54	3.98
szept. 30.	19.45	12.00	10.91	9.19	6.11	5.53	3.01
okt. 14.	12.06	9.99	8.06	7.95	5.81	4.69	2.88
okt. 28.	11.67	8.81	7.64	5.41	3.25	2.76	1.31

9. Táblázat. A mért vízminőségi paraméterek változása a Balaton Szigligeti-medencéjében 2003 évben

Időpont	Hőmérséklet (°C)	Lebegőanyagok (mg l ⁻¹)	Klorofill-a (µg l ⁻¹)	Pt-szín (mg l ⁻¹)
máj. 13.	22.00	28.54	6.13	8.18
máj. 27.	18.44	41.00	10.47	9.02
jún. 11.	27.50	7.89	3.83	6.50
jún. 24.	24.40	28.00	9.45	11.54
júl. 8.	21.68	70.71	29.31	8.18
júl. 21.	25.30	17.89	14.14	7.34
aug. 5.	25.22	12.43	11.29	8.18
aug. 18.	26.30	22.31	43.69	18.25
szept. 16.	16.11	55.43	32.98	8.18
szept. 30.	15.77	40.58	15.98	7.34
okt. 14.	12.26	31.90	12.78	8.18
okt. 28.	6.31	9.34	10.40	9.02

10. Táblázat. UV és PAR extinkciós koefficiens értékek változása a Balatonszemesi-medencében Balatonakali térségében 2003 évben

Időpont	K_d (ln m ⁻¹)						
	305 nm	313 nm	320 nm	340 nm	380 nm	395 nm	PAR
máj. 13.	9.07	7.77	6.40	4.82	3.25	2.82	1.50
máj. 27.	9.17	9.01	7.39	5.89	3.76	3.24	1.71
jún. 24.	7.37	5.74	5.07	3.69	1.99	1.56	
júl. 8.	10.40	7.59	7.59	5.72	3.84	3.47	1.90
júl. 21.	8.21	7.08	5.84	4.11	2.51	2.19	1.11
aug. 5.	7.40	5.84	4.97	3.47	2.02	1.70	0.89
aug. 18.	9.40	6.83	5.75	4.35	3.06	2.75	1.47
szept. 16.		6.98	6.68	5.24	3.59	3.45	1.73
szept. 30.	10.69	8.93	7.31	5.79	3.94	3.57	2.00
okt. 14.	8.86	8.09	7.21	5.41	3.49	3.18	1.66
okt. 28.	8.43	7.04	6.10	4.45	2.71	2.34	1.19

11. Táblázat. A mért vízminőségi paraméterek változása a Balatonszemesi-medencében Balatonakali térségében 2003 évben

Időpont	Hőmérséklet (°C)	Lebegőanyagok (mg l ⁻¹)	Klorofill-a (µg l ⁻¹)	Pt-szín (mg l ⁻¹)
máj. 13.	22.51	16.67	3.47	5.66
máj. 27.	18.00	22.89	5.62	7.34
jún. 24.	24.44	9.56	4.03	9.02
júl. 8.	21.51	28.72	8.90	6.50
júl. 21.	24.80	11.42	6.73	7.34
aug. 5.	26.00	6.46	7.10	6.50
aug. 18.	26.40	14.96	28.54	11.54
szept. 16.	17.00	14.15	38.95	6.50
szept. 30.	16.56	21.42	21.64	5.66
okt. 14.	12.45	19.56	6.81	8.18
okt. 28.	7.15	12.10	6.13	8.18

12. Táblázat. UV és PAR extinkciós koefficiens értékek változása a Balaton Siófoki-medencéjében Tihany térségében 2003 évben

Időpont	K_d (ln m ⁻¹)						
	305 nm	313 nm	320 nm	340 nm	380 nm	395 nm	PAR
febr. 19.	5.06	5.75	4.40	3.32	2.13	1.88	1.38
márc. 25.	7.45	5.34	4.45	3.12	1.84	1.56	0.88
máj. 13.	7.08	5.61	4.71	3.57	2.32	2.02	1.17
máj. 21.	27.32	14.65	11.00	8.40	7.06	6.69	4.85
máj. 27.	9.69	6.18	5.60	4.24	2.83	2.49	1.44
jún. 11.	5.06	4.36	3.63	2.53	1.29	1.02	
jún. 24.	7.91	5.72	4.49	3.41	2.07	1.79	0.99
júl. 8.	7.98	7.53	7.27	5.64	3.93	3.68	2.27
júl. 21.	7.06	5.70	4.72	3.50	2.38	2.10	1.25
aug. 5.	5.62	4.67	3.89	2.81	1.62	1.38	0.86
aug. 18.	10.64	5.06	4.38	3.27	2.11	1.80	0.86
szept. 16.	7.24	6.07	5.21	3.95	2.69	2.46	1.48
szept. 30.	7.39	6.20	5.07	3.79	2.54	2.30	1.47
okt. 14.	8.40	5.72	5.20	3.63	2.48	2.18	1.34
okt. 28.	6.23	5.15	4.43	3.13	1.93	1.70	1.10

13. Táblázat. A mért vízminőségi paraméterek változása a Balaton Siófoki-medencéjében Tihany térségében 2003 évben

Időpont	Hőmérséklet (°C)	Lebegőanyagok (mg l ⁻¹)	Klorofill-a (µg l ⁻¹)	Pt-szín (mg l ⁻¹)
febr. 19.	0.00	1.62	3.97	4.83
márc. 25.	5.40	7.79	1.83	0.00
máj. 13.	23.39	12.53	3.35	0.00
máj. 21.	18.28	130.08	13.62	0.00
máj. 27.	18.74	16.94	2.55	5.66
jún. 11.	27.21	6.13	1.62	0.00
jún. 24.	24.00	11.70	4.14	9.02
júl. 8.	21.31	30.93	10.48	0.00
júl. 21.	24.80	12.41	2.90	0.00
aug. 5.	25.70	7.05	3.34	8.18
aug. 18.	25.96	10.25	7.49	9.02
szept. 16.	18.00	12.82	13.44	0.00
szept. 30.	16.77	15.16	8.09	0.00
okt. 14.	12.51	15.77	3.90	4.83
okt. 28.	6.86	10.43	2.98	6.50

14. Táblázat. UV és PAR extinkciós koefficiens értékek változása a Balaton Siófoki-medencéjében Balatonfűzfő térségében 2003 évben

Időpont	K_d (ln m ⁻¹)						
	305 nm	313 nm	320 nm	340 nm	380 nm	395 nm	PAR
máj. 13.	5.84	4.98	4.25	3.20	2.07	1.79	0.94
máj. 27.	7.39	6.71	5.75	4.35	2.93	2.58	1.55
jún. 11.	5.28	4.15	3.41	2.39	1.25	1.00	
jún. 24.	6.93	4.79	4.27	2.93	1.74	1.49	0.78
júl. 8.	8.31	8.09	7.07	5.41	3.86	3.49	2.15
júl. 21.		5.97	4.30	3.33	2.13	1.86	1.06
aug. 5.	5.13	4.75	3.95	2.82	1.64	1.40	0.83
aug. 18.	6.64	5.38	4.53	3.44	2.21	1.96	1.22
szept. 16.	7.36	5.90	5.07	3.84	2.59	2.37	1.42
szept. 30.		5.77	4.97	3.70	2.54	2.28	1.50
okt. 14.		6.31	4.80	3.77	2.63	2.49	1.54
okt. 28.		5.09	4.73	3.16	2.07	1.84	1.18

15. Táblázat. A mért vízminőségi paraméterek változása a Balaton Siófoki-medencéjében Balatonfűzfő térségében 2003 évben

Időpont	Hőmérséklet (°C)	Lebegőanyagok (mg l ⁻¹)	Klorofill-a (µg l ⁻¹)	Pt-szín (mg l ⁻¹)
máj. 13.	22.47	10.01	2.55	0.00
máj. 27.	19.45	20.51	2.72	4.83
jún. 11.	26.70	5.27	1.19	0.00
jún. 24.	23.77	9.23	3.97	5.66
júl. 8.	21.02	29.69	11.84	5.66
júl. 21.	24.09	11.79	3.19	0.00
aug. 5.	25.85	6.71	3.05	10.70
aug. 18.	25.30	11.73	8.52	8.18
szept. 16.	17.50	13.97	17.64	0.00
szept. 30.	16.79	16.04	5.53	0.00
okt. 14.	12.36	17.52	4.40	5.66
okt. 28.	7.02	13.31	3.83	0.00