

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

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Készítette:
Tóth Noémi

Témavezetők: Dr. V.-Balogh Katalin
Dr. Padisák Judit

Pannon Egyetem
Környezettudományi Doktori Iskola
Veszprém

MTA Balatoni Limnológiai Kutatóintézet
Tihany

2007

1. Tudományos előzmények

A vízi huminanyagok kutatása sokáig a limnológia elhanyagolt területe volt, a 70-es években történt szemléletváltás és kerültek a figyelem középpontjába a környezettudományban a huminanyagok. Ennek okai azok a felismerések, 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).

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. A Kis-Balaton alsó tározó elárasztásakor, 1993-ban a felső Zala szakaszhoz képest az oldott szervesanyagok barna színben kifejezett átlagos koncentrációja a folyó torkolatában 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. Kimutatták, hogy míg a Kis-Balaton előtti Zala szakaszon a huminanyagok DOC részesedése 40% körüli, addig a Kis-Balaton alsó tározó kifolyásánál részesedésük döntővé válik (75%), mely esetenként a Keszthelyi-medencében alig csökken (V.-BALOGH & VÖRÖS, 1999). Ezek az eredmények arra utaltak, hogy a Balaton vízminőségének alakításában az oldott szervesanyagok(huminanyagok) jelentősége felértékelődött. Hiányosak voltak azonban az ismeretek a Balatont a Zala folyó útján érő oldott szerves(humin)anyag 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.

2. Célkitűzés

Munkám során célom volt a Balatont a Zala-folyó útján érő oldott szervesanyag terhelés humintermészetének meghatározása változó hidrometeorológiai körülmények között (1).

Vizsgáltam a szerves(humin)anyagok koncentrációjának, minőségi átalakulásának változását a Balaton hossz tengelye mentén (2). Céлом volt meghatározni az oldott szerves(humin)anyagok minőségi átalakulását bakteriális és fotolitikus (UV-sugárzás) bontás hatására (3), valamint biológiai hozzáférhetőségét (4). Célul tűztem 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 (5).

3. Anyag és módszer

A Balaton fő befolyója, a Zala-folyó torkolatában valamint a tó hossz tengelye mentén öt helyen (Keszthelyi-medence, Szigligeti-medence, Balatonszemesi-medence, Siófoki-medence /Tihanynál és Balatonfűzfőnél/) (1999 és 2004 között) vett vízmintákkal végeztük a méréseket és kísérleteket. A szerves szén mérését Elementar High TOC szerves szén analizátorral végeztük. A huminanyagok elválasztására az XAD módszert alkalmaztuk (STANDARD METHODS, 1995). 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 (CUTHBERT & DEL GIORGIO, 1992) (abszorbancia 440 nm-en) Shimadzu UV-160A spektrofotométert használtunk. Az oldott szervesanyagok fluoreszcencia intenzitását Hitachi F-4500 típusú fluoreszcens spektrofotométerrel mértük. A szervesanyagok méretfrakcionálását frontális ultraszűréssel végeztük, Amicon cellát és Millipore membránfiltereket használtunk. Az oldott szerves szén (DOC) biológiai hozzáférhetőségének (bakteriális bontás) kísérletes meghatározásánál SERVAIS *et al.* (1989) valamint WAISER & ROBARTS (2000) módszerét követtük. A bakterioplankton mennyiségének meghatározásához Nikon Optiphot epifluoreszcens mikroszkópot és akridinnarancs fluorokromot alkalmaztunk. *In situ* mértük a víz hőmérsékletét valamint a vízalatti fényintenzitást (PAR, UV-A és UV-B) 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.

4. Tézisek

(Új tudományos eredmények)

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.

5. Az értekezés tárgykörében megjelent tudományos 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

6. Az értekezés tárgykörében megtartott tudományos előadások

- V.-BALOGH, K., M. BOKROS, N. TÓTH & L. VÖRÖS: Characterization of dissolved humic substances in a large shallow lake (Lake Balaton, Hungary). *10th International Meeting of the International Humic Substances Society (IHSS 10) 24-28 July 2000 Toulouse (France)*.
- TÓTH N., V.-BALOGH K. & VÖRÖS L.: Az oldott szervesanyagok biológiai hozzáférhetősége a Balatonban. *XLV. Hidrobiológus Napok. Tihany, 2003. október 1-3.*
- SZENTES G., TÓTH N., V.-BALOGH K. & MARTON A.: Az oldott szervesanyagok molekulaméret eloszlása és humintermészete a Balatonban. *XLV. Hidrobiológus Napok. Tihany, 2003. október 1-3.*
- V.-BALOGH K., VÖRÖS L. & TÓTH N.: UV-indukált hidrogénperoxid képződés felszíni vizekben. *Vegyészkonferencia 2004. Balatonföldvár, 2004 június 30-július 2.*
- V.-BALOGH K., L. VÖRÖS, A. KOVÁCS & N. TÓTH: Photolysis by ultraviolet irradiance of dissolved organic substances in Lake Balaton (Hungary). *SIL XXIX Congress, Lahti, Finland, 2004 augusztus 8-14.*
- TÓTH N., K. V.-BALOGH, L. VÖRÖS & A. MÓZES: Humic properties and biological availability of dissolved organic substances in Lake Balaton (Hungary). *SIL XXIX Congress, Lahti, Finland, 2004 augusztus 8-14.*
- V.-BALOGH K., TÓTH N. & VÖRÖS L.: Az oldott szervesanyagok jelentősége az ultraibolya sugárzás abszorpciójában a Balatonban. *XLVI. Hidrobiológus Napok. Tihany, 2004. október 6-8.*
- SZENTES G. & TÓTH N.: Fotokémiai és bakteriális bontás hatása az oldott szervesanyagok minőségére. *XLVI. Hidrobiológus Napok. Tihany, 2004. október 6-8.*
- V.-BALOGH K., TÓTH N. & VÖRÖS L.: Az oldott huminanyagok jelentősége az ultraibolya sugárzás abszorpciójában a Balatonban. *IHSS Magyar Tagozata és MTA VEAB Környezetvédelmi Technológiák Munkabizottsága Előadóülése, Budapest, 2004 október 28.*
- KOVÁCS, A. W., B. NÉMETH, M. PRÉSING, N. TÓTH & L. VÖRÖS: Light and temperature dependence of photosynthesis of *Cladophora* in Lake Balaton (Hungary). *15th Hungarian Algological Meeting. Balatonfüred, 24-27 May 2005.*
- TÓTH N. & V.-BALOGH K.: Meteorológiai tényezők hatása a szerves szén frakciók koncentrációjának időbeli változására a Zala folyó torkolatában. *XLVII. Hidrobiológus Napok. Tihany, 2005. október 5-7.*

- V.-BALOGH K., TÓTH N., Somogyi B. & Vörös L.: Allocton oldott szervesanyagok biológiai hozzáférhetősége balatoni befolyókban. *XLVII Hidrobiológus Napok. Tihany, 2005. október 5-7.*
- V.-BALOGH K., TÓTH N., SOMOGYI B. & VÖRÖS L.: Oldott szervesanyagok biológiai hozzáférhetősége összefüggésben humintermészetükkel. IHSS/HCh-4 Nemzetközi Huminanyag Társaság (IHSS) Magyar Tagozatának (Hungarian Chapter) 4. ülése, Budapest 2005 november 18.
- VÖRÖS, L., K. V.-BALOGH & N. TÓTH: The attenuation of solar ultraviolet radiation in shallow waters – The role of chromophoric organic substances. *13th Meeting of the International Humic Substances Society. July 30 to August 4, 2006 Universität Karlsruhe (TH) Germany.*
- V.-BALOGH, K., L. VÖRÖS, A. W. KOVÁCS & N. TÓTH: The formation of hydrogen peroxide by photodegradation of chromophoric organic substances in fresh waters. *13th Meeting of the International Humic Substances Society. July 30 to August 4, 2006 Universität Karlsruhe (TH) Germany.*
- TÓTH, N., & K. V.-BALOGH: Meteorologic and hydrologic effects on the concentration of humic fractions in a small river. *13th Meeting of the International Humic Substances Society. July 30 to August 4, 2006 Universität Karlsruhe (TH) Germany.*
- V.-BALOGH K., TÓTH N. & SOMOGYI B.: A Balaton biológiailag hozzáférhető szerves szén terhelése. *XLVIII. Hidrobiológus Napok. Tihany, 2006. október 4-6.*
- V.-BALOGH K., TÓTH N., VÖRÖS L. & W. KOVÁCS A.: A huminanyagok limnológiai funkciói. IHSS/HCh-5 Nemzetközi Huminanyag Társaság (IHSS) Magyar Tagozatának (Hungarian Chapter) 5. ülése, Budapest 2006 december 8.