

DEBRECENI EGYETEM AGRÁRTUDOMÁNYI CENTRUM  
MEZŐGAZDASÁGTUDOMÁNYI KAR  
REGIONÁLIS AGRÁRMŰSZERKÖZPONT

Növénytermesztési és Kertészeti Tudományok  
Doktori iskola

**Doktori iskola vezető:**  
Dr. Györi Zoltán  
MTA doktora

**DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI**

**KRÓMTERHELÉS ÉS KRÓMSZENNYEZÉS VIZSGÁLATA TALAJ-NÖVÉNY  
RENDSZERBEN**

**Témavezetők:**  
Dr. habil. Prokisch József PhD  
mezőgazdaság tudomány

Dr. habil. Simon László  
mezőgazdasági tudomány kandidátusa

**Készítette:**  
Szegevári Ildikó  
doktorjelölt

Debrecen  
2005.

Kutatómunkánk célkitűzéseit az alábbiak szerint fogalmazzuk meg:

1. A Talajvédelmi Információs Monitoring rendszer keretében megvizsgáljuk egyes hazai talajtípusok krómtartalmát, összefüggéseket keresünk a krómtartalom és a talajok fizikai és kémiai tulajdonságaival.
2. Megmérjük a hazai talajok ritkaföldfém-koncentrációját, s megvizsgáljuk a krómtartalom és ritkaföldfém koncentráció közötti összefüggéseket. Alkalmazzuk és vizsgáljuk a normalizációs eljárásokat a talajok antropogén és geogén eredetű krómtartalmának meghatározására.
3. Meghatározzuk néhány fontosabb Cr(III)-komplex adszorpciós izotermáját különböző talajokon és összehasonlítjuk a kapott adszorpciós kapacitás értékeket.
4. Tanulmányozzuk a Cr(III) pikolinát komplex hatását a növényekre és vizsgáljuk a vegyület toxicitását tenyészedényes kísérletekben.

**10.** Prokisch J., Szegvári I., Kovács B., Palencsár J. A., Győri Z. (1999) Ittrium normalizációs eljárás: új lehetőség a fémek antropogén és geológiai eredetének megkülönböztetésére talajban. Tiszántúli Mezőgazdasági Tudományos Napok, Agrokémiai és Talajtani Szekció. Lícium-Art Kft. Debrecen, 119-123.

#### **Idegen nyelvű lektorált szakkikk konferencia kiadványban**

**11.** Simon, L., I. Szegvári, J. Prokisch (2000). Study of the phytoextraction of chromium from contaminated soils. In: Pais, I. (ed.), Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Trace Element Symposium, September 2000, Budapest, Hungary, 239-255.

#### **Idegen nyelvű lektorált összefoglalók konferencia kiadványokban**

**12.** Simon L., I. Szegvári, B. Kovács, J. Prokisch, Z. Győri (2001) Picolinic acid promotes chromium accumulation in fodder radish and komatsuna. 6<sup>th</sup> International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, July 29-August 2, 2001, Guelph, Ontario, Canada. ICOBTE 2001 Proceedings, University of Guelph, Ontario, Canada, 130.

#### **Magyar nyelvű nem lektorált összefoglalók konferencia kiadványokban**

**13.** Szegvári I., Simon L., Kovács B., Prokisch J., Győri Z. (2001) Növények krómtartalmának növelése króm-pikolináttal. VIII. Szemcseméret-analitikai, Környezetvédelmi és Portechnológiai Szimpózium, Eger, 2001. szeptember 13-14. (poszter).

**14.** Szegvári I., Kovács B., Prokisch J. (2001) Krómszennyezés kimutatása a talaj ritkaföldfém tartalma alapján. XV. Országos Környezetvédelmi Konferencia, Siófok, 2001. szeptember 11-13. (előadás)

**15.** Prokisch J., Szegvári I., Simon L., Kovács B. (2000) Króm(III)-vegyületek toxicitása és felvehetősége a talajban. XIV. Országos Környezetvédelmi Konferencia, Siófok, 2000. szeptember 19-21., Tanulmánykötet 157. (előadás)

**16.** Prokisch J., Szegvári I. (1999) Új eredmények a króm környezeti hatásának vizsgálatához. XIII. Országos Környezetvédelmi Konferencia, Siófok, 1999. szeptember 24-26. (poszter)

### Idegen nyelvű nem lektorált összefoglalók konferencia kiadványokban

17. Prokisch J., B. Kovács, Z. Győri, L. Simon, I. Szegvári (2000) Chromium contamination of soil-plant system. 18<sup>th</sup> European Conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health, Conference on Environmental Chromium Contamination and Remediation, 11-12 September 2000, Glasgow, Scotland, Book of Abstracts. (poszter)

18. Simon, L. , I. Szegvári, J. Prokisch (2000) Enhancement of chromium phytoextraction capacity in fodder radish with picolinic acid. 18<sup>th</sup> European Conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health, Conference on Environmental Chromium Contamination and Remediation, Glasgow, Scotland, 11-12 September 2000, Book of Abstracts. (előadás)

19. Prokisch J., B. Kovács, Z. Győri, L. Simon, I. Szegvári (2000) Chromium (III) complexes in soil: toxicity and bioavailability. 5<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Geochemistry, April 24-29, 2000, Abstracts, University of Cape Town, South Africa 83. (előadás)

### 1. BEVEZETÉS

Napjainkban az egyik fontos környezet-egészségügyi probléma a környezet nehézfémekkel való szennyezése. A modern ember egészségét az Agency of Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) adatai alapján leginkább a nehézfémek (As, Pb, Cd, Hg, Cr) veszélyeztetik. Ezek közül a króm különleges tulajdonságokkal rendelkezik, mivel vegyületeiben kétféle oxidációs állapotban, két különböző toxicitású formában fordul elő a természetben. Amíg a hatos oxidációs állapotú krómot tartalmazó anionok potenciális mérgek, addig a három vegyértékű kationok esszenciális elemek az emlősök számára.

A króm modern ipari felhasználása rendkívül széleskörű, amely egyúttal nagy mennyiségű krómtartalmú termék megjelenését eredményezi a környezetben. A fém gyakori alkalmazása egyrészt stabilitásán alapszik, mivel képes megvédeni az általa bevont anyagot a környezet oxidáló hatásától, másrészt pedig kedvező fizikai tulajdonságaira épül. A króm felhasználásának legnagyobb részét a különböző krómtartalmú ötvözetekből előállított acélok (pl. rozsdamentes acél, sav- és hőálló acélok) teszik ki, amelyek sokirányú alkalmazása révén nagy mennyiségben vannak jelen az iparban, mezőgazdaságban, kereskedelemben.

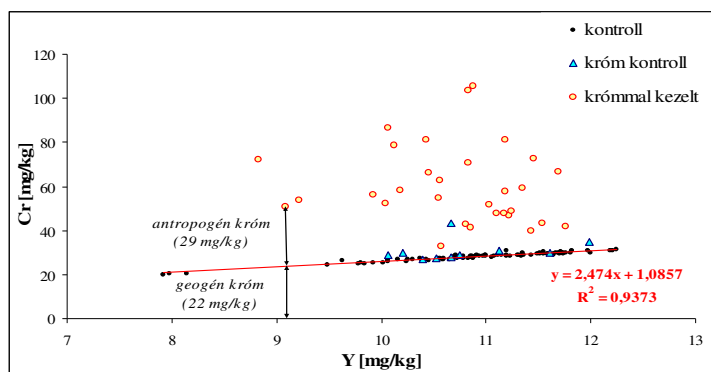
A króm hatos oxidációs állapotban a különböző fémtárgyak és fatermékek védelmére szolgáló krómtartalmú hő-, korrózióálló bevonatokban és fakonzerváló szerekben (chromated copper arsenate-CCA), valamint festékekben, katalizátorokban fordul elő. A hármas oxidációs állapotú króm bőrcserző anyagokban, festékekben, védőbevonatokban a bőr-, textil- és egyéb felületek víztaszító jellegének kialakításában vesz részt, valamint a fémek felületének védelmére vagy dekorációjára szolgáló bevonatokban található. A szerves Cr(III)-vegyületek közül a Cr(III)-pikolinát az emberi és állati táplálkozásban étrend-kiegészítőként terjedt el, amely mérsékli a magas- és az alacsony vércukorszint által okozott tüneteket, valamint a zsírszövetek mennyiségének szabályozása révén segít a fogyásban.

A króm nagymértékű felhasználása következtében a környezetbe jutó króm elsősorban az acélgyártás és fémfeldolgozás, valamint a különböző kromátok előállításából és alkalmazásából származik. A kromit feldolgozása, valamint a kis- és nagyüzemben végzett galvanizálás okozza a Cr(VI)-tartalmú vegyületek megjelenését a környezetben. A talajok krómterheléséhez hozzájárulnak az ipari és kommunális hulladékok (szennyvizek, szennyvíziszapok) nem megfelelő kezelése és talajon történő elhelyezése. A légkörben megjelenő antropogén eredetű króm forrásai a szén- és olajtüzeléses technikák alkalmazása, valamint a szennyvíziszapok égetése során keletkező szálló hamu levegőbe jutása, amelyek kiülepedésük során növelik a talajok króm szennyezését.

A TIM mérőprogram keretén belül, az 1998-ban vett északkeleti régió (4 megye) területéről (314 szelvény) származó minták (1202 db) mérési eredményeit elemeztük. Az összes (cc. HNO<sub>3</sub> és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eleggyel oldható) krómkoncentrációkat összehasonlítottuk a talajok kémhatásával, agyag- és humusztartalmával. A Lakanen-Erviö módszerrel oldható króm (LE-króm) mennyiségeket összehasonlítottuk a talajok kémhatásával, mész- és humusztartalmával, valamint néhány talajfizikai jellemzővel (Arany-féle kötöttségi szám, átlagos szemcseátmérő).

## 2.2. Magyarországi talajok ritkaföldfém-tartalma és az ittrium normalizációs eljárás

A tömény HNO<sub>3</sub> és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eleggyel oldható összeselem- és ritkaföldfém-tartalom meghatározásához a talajmintákat az MSZ 21470-50:1998 szerint készítettük elő és Perkin Elmer Optima DV 3300 típusú induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométerrel (ICP-OES) mértük. Az ittrium normalizációs módszert PROKISCH et al. (2001)<sup>1</sup> szerint a TIM adatbázisban szereplő északkeleti régió (4 megye) rétegmintáira (1202 db), valamint az egész ország területéről származó talajok felső szintjeinek (1236 db) mintáira alkalmaztuk. Az eljárás lényege, hogy az ittrium és a króm adott talajra érvényes korrelációs egyenesétől mért eltérést tekintjük a króm antropogén eredetű mennyiségének, amellyel a hagyományos módszerekhez képest egy-két nagyságrenddel kisebb antropogén hatást mutattunk ki a talajok krómtartalmában (2. ábra).



2. ábra: Krómszennyezés kimutatása az ittrium normalizáció alkalmazásával PROKISCH et al. (2001) nyomán

<sup>1</sup> Prokisch, J., Kovács, B., Szegvári, I., Győri Z. (2001) Yttrium normalisation: a new tool for detection chromium contamination in soil samples. Environmental Geochemistry and Health 22, 317-323

- VI. A szerves és szervetlen Cr(III)-vegyületek eltérő hatással vannak a növények krómfelvételére és a króm növényen belüli szállítására. A nagy koncentrációjú (100 mg·kg<sup>-1</sup>) CrCl<sub>3</sub> mellett alkalmazott pikolinsav vagy etilén-diamin-tetraecetsav hatására többszörösére növekedett a növényi szervek krómtartalma. A talajra többször kijuttatott pikolinsav a talajba mesterségesen bevitt szervetlen CrCl<sub>3</sub> kezeléseknél mobilizálta a krómot, ez a hatás a börgyári szennyvízüledék közvetítésével krómmal szennyezett talajnál kisebb mértékben jelentkezett, a galvániszappal szennyezett talajnál pedig elhanyagolható mértékű volt. Az egyszer vagy többször kijuttatott Cr(III)-pikolinát kezelésekkal növekedett a krómakkumuláció és transzlokáció a növényekben.
- VII. A talajra kijuttatott Cr(III)-pikolinát 20 mg·kg<sup>-1</sup> koncentráció felett már fitotoxikus hatást gyakorolt a növényekre.

**Idegen nyelvű lektorált szakcikk**

1. Simon L., I. Szegvári, J. Csillag (2003) Impact of picolinic acid on the chromium accumulation in fodder radish and komatsuna. *Plant and Soil* **254**, 337-348.
2. Simon, L., I. Szegvári, J. Prokisch (2001) Enhancement of chromium phytoextraction capacity in fodder radish with picolinic acid. *Environmental Geochemistry and Health* **23**, 313-316.
3. Prokisch J., B. Kovács, A. Palencsár, I. Szegvári, Z. Györi (2000) Yttrium normalisation: a new tool for detection of chromium contamination in soil samples. *Environmental Geochemistry and Health* **22**, 317-323
4. Prokisch J., P. Marth, G. Podmaniczky, I. Szegvári (2000) Soil Information and Monitoring System in Hungary. *Newsletter of the Society for Environmental Geochemistry and Health*, 8-10.

**Magyar nyelvű lektorált szakcikk**

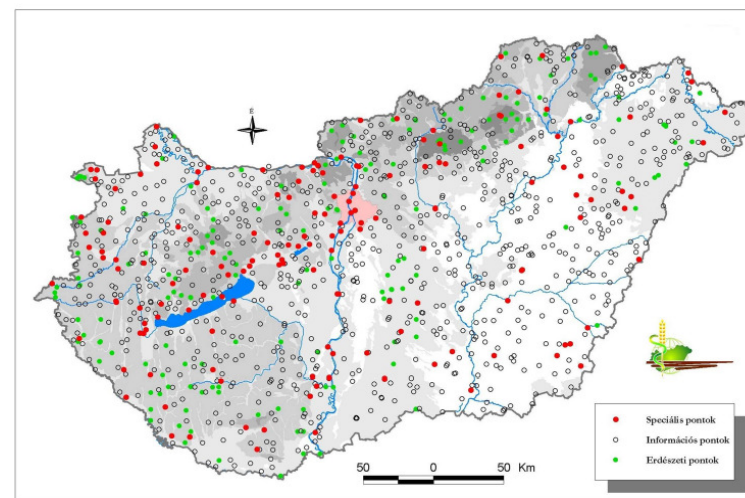
5. Szegvári I., Simon L., Prokisch, J. (2005) Króm(III)-pikolinát vizsgálata a talaj-növény rendszerben. *Agrokémia és Talajtan (közlésre benyújtva)*
6. Szegvári I., Prokisch J., Simon L., Várallyai L. (2003) Króm(III)-pikolinát adszorpciójának vizsgálata néhány talajtípuson. *Acta Agraria Debreceniensis különszám*, 190-193.
7. Várallyai L., Szegvári I., Kovács B., Prokisch J. (2003) TIM talajminták statisztikai értékelése. *Acta Agraria Debreceniensis különszám*, 194-197.

**Magyar nyelvű könyv, könyvrészlet**

8. Szegvári I., Simon L., Prokisch J., (2003) Pikolinsav és króm(III)-pikolinát hatása a takarmányretek és a komatsuna krómfelvételére In: Simon L. és Szilágyi M. (szerk.), 2003. *Mikroelemek a táplálékláncban*. Bessenyei György Könyvkiadó, Nyíregyháza, 238-251. ISBN:963 9385 81 6
9. Prokisch J., Kovács B., Szegvári I., Györi Z., (2002) A krómkutatás tíz évének eredményei a Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum Műszerközpontjában. *Az agrokémia időszerű kérdései, Lícium-Art, Debrecen*, 211-221.

**2.1. Magyarországi talajok krómtartalma**

A Talajvédelmi Információs Monitoring (TIM) rendszer célja Magyarország talajkészletének minőségében bekövetkező változások regisztrálása és a talajállapot változásainak időbeli nyomon követése, a megfelelő szabályozás érdekében. A vizsgálandó paraméterek egy része csak egyszer, az alapállapot felvételekor került meghatározásra (talajképző kőzet, talaj típusa, szelvény morfológiai leírása, térinformatikai koordináták). Az egyes talajtulajdonságok időbeli változékonyságától függően a laboratóriumi vizsgálatokat évente, három- illetve hatévenként szükséges megismételni. A TIM pontok eloszlását Magyarország területén az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra: A TIM mérőpontok elhelyezkedése hazánk területén (Növény- és Talajvédelmi Központi Szolgálat Térinformatikai Laboratóriuma, 2003)

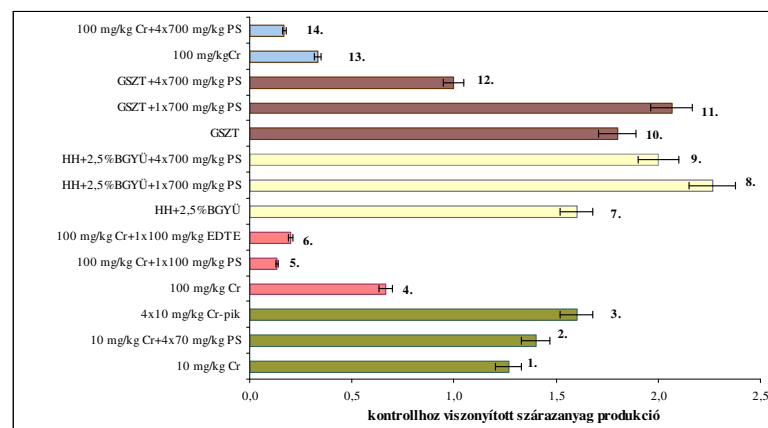
Az 1. kezelésben  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  és  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  krómot adtunk a talajhoz  $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vegyszerből készült oldatban. A 2. kezelésben az előző krómkezelést kiegészítettük  $7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  és  $700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  mennyiségű pikolinsavval. A 3. kezelésben önmagában alkalmaztuk a  $7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  és  $700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pikolinsav dózisokat. A 4. kezelésben frissen elkészített Cr(III)-pikolinátot juttattunk ki a talajra  $0,1\text{-}0,2\text{-}0,5\text{-}1\text{-}2\text{-}5\text{-}10\text{-}20\text{-}50\text{-}100\text{-}200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -os koncentráció-sorozatban.

A második kísérletben a króm felvételét és transzlokációját Cr(III)-sóval mesterségesen szennyezett talaj, jelentős mennyiségű krómot tartalmazó bõrgyári szennyvízűledékkel kevert talaj (összes króm  $760 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), illetve galvániszappal szennyezett talaj (összes króm  $121 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) esetében tanulmányoztuk takarmányretek és egy japán salátanövény, a komatsuna (*Brassica campestris* L. subsp. *napus* f. et Thoms. var. komatsuna Makino, cv. Kuromaru) jelzõnõvények alkalmazásával. Az 1. kezelés során a különbözõ krómformákat juttattuk ki a talajokra, majd a 2. kezelésben adtuk hozzá a Cr(III)-pikolinátot, illetve a tenyésztõ közepén egy vagy több alkalommal a pikolinsavat, valamint az etilén-diamin-tetraecetsavat. Az 1. kezelés során ionmentesített vizet (kontroll), valamint  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  és  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  krómot adtunk ki  $\text{CrCl}_3$ -oldat formájában a szennyezetlen pallyi humuszos homoktalajra. A szennyezetlen talajt bõrgyári szennyvízűledékkel  $2,5 \text{ m/m}\%$  mennyiségben kevertük össze. A galvániszappal szennyezett barna erdõtalajt az 1. kezelés során csak ionmentesített vízzel (kontroll) nedvesítettük.

A kezeléseket három ismétlésben végeztük el. A talajok és a növényi szervek összes krómtartalmát itt is tömény  $\text{HNO}_3$  és  $\text{H}_2\text{O}_2$  eleggyel készített roncsolt mintákból ICP-OES készülékkel határoztuk meg. A talajok kémhatását ioncserélt vizes és  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl-oldattal  $1:2,5$  tömeg/térfogat arányban készített szuszpenziókban, a kicserélhetõ krómtartalmat  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$ -oldattal, a növények által felvehetõ króm mennyiségét Lakanen-Erviõ kivonatokból mértük meg.

## 2.6. Az eredmények statisztikai feldolgozása

A mérési adatok és kísérleti eredmények feldolgozásához, rendszerezéséhez és a görbék illesztéséhez a Microsoft Excel 7.0 programot használtuk. A tenyészedényes kísérletek eredményeinek statisztikai elemzését SPSS 12.0.1. programmal, varianciaanalízist alkalmazva, a Tukey-féle b-teszt alapján végeztük el.



8. ábra: A tesztnövények kontrollhoz viszonyított biomassza produkciója a különbözõ kezelésekre hatására ( Nyíregyháza, 2000)

Megjegyzés: Cr– $\text{CrCl}_3$ , PS–pikolinsav, GSZT–galvániszappal szennyezett talaj, HH–szennyezetlen humuszos homoktalaj, BGYÜ–bõrgyári szennyvízűledékkel kevert talaj, Cr-pik–Cr(III)-pikolinát

A kis dózisú krómadagolás (1-3. oszlop) kismértékben növelte a takarmányretek biomassza hozamát a kontroll kultúrához képest. A nagy dózisú kezelésekre (4-6. oszlop) hatására a takarmányretek szárazanyag előállítása csökkent, a pikolinsav (5. oszlop) és EDTE (6. oszlop) egyszeri kijuttatása megállította a növények fejlődését, a növények elpusztultak. A viszonylag nagy krómtartalmú bõrgyári szennyvízűledékkel kevert talajon nevelt (7-9. oszlop), valamint a galvániszappal szennyezett talajon fejlődött takarmányretek növények esetében (10-12. oszlop) a talaj nagyobb fém tartalma nem zavarta meg a növény szárazanyag felhalmozását a kontroll kezeléshez képest. A pikolinsav többszöri kijuttatása fitotoxikusnak bizonyult a szennyezett talajokon nevelt növényekre. A nagy dózisú krómadagolás önmagában és pikolinsavval kiegészítve a komatsuna szárazanyag hozamát (13-14. oszlop) jelentõs mértékben csökkentette kontroll kezeléshez viszonyítva.

#### 4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

- I. A TIM talajok mérési eredményei alapján hazánk északkeleti területén lévő termőtalajok tömény  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  oldható krómtartalma jellemzően a 20-25  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  tartományban van. A korrelációs együtthatók szerint az összes krómtartalom és az agyagtartalom között adódott a legszorosabb összefüggés ( $r=0,764$ ). A különböző főtípusba tartozó talajoknál a nagyobb krómkoncentráció a nagyobb agyagtartalom mellett jelenik meg.
- II. A TIM talajok mérési eredményei alapján hazánk északkeleti területén lévő termőtalajok Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalma átlagosan 0,10-0,13  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . A korrelációs együtthatók szerint a könnyen oldható króm- és az összes króm mennyisége között nincs összefüggés ( $r=0,102$ ). A Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalom elsősorban a mésztartalomtól ( $r=0,738$ ), kisebb mértékben pedig a kémhatástól ( $r=0,424$ ) függ.
- III. A TIM talajok mérési eredményei alapján megállapítottuk a hazánk talajaira jellemző szkandiumcsoport és lantanoidaelemek koncentrációját. A korrelációs együtthatók szerint ezen elemek egymással (pl. ittrium-itterbium  $r=0,967$ ) és más elemekkel (pl. ittrium-króm  $r=0,705$ ) szoros összefüggést mutatnak. Módszert dolgoztunk ki a talajok antropogén eredetű krómtartalmának meghatározására, amelyekkel a TIM talajokból ki tudtuk jelölni a krómtartalomra nézve kritikus mintavételi helyeket. A módszerek az egész ország területére alkalmazhatók. A normalizációs módszerekkel kimutatható legkisebb antropogén hatás a talajok krómtartalmától függően 5-20  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  érték között van.
- IV. A Cr(III)-pikolinát képződése oldatfázisban 10-15 nap alatt megy végbe. A komplex már 5°C-on is mérhető sebességgel keletkezik, a különböző ionerősségű és kémhatású talajokban több hét alatt képződik.
- IV. A Cr(III)-pikolinát adszorpciós kapacitásai különböző talajokon eltér. A különböző szerves és szervesetlen Cr(III)-vegyületek kilúgzott csernozjom talajon mért adszorpciós kapacitás értékei eltérnek. A talajoldat krómtartalma szerves Cr(III)-pikolináttal és Cr(III)-oxaláttal harmincszor nagyobb mértékben növelhető meg a szervesetlen Cr(III)-kloridhoz képest.

#### 2.3. Cr(III)-pikolinát képződési sebességének meghatározása

A Cr(III)-komplexek kinetikai inertsége miatt a Cr(III)-pikolinát nem képződik pillanatszerűen szobahőmérsékleten, ezért célunk volt a képződési sebesség meghatározása vizes oldatban és talajban, két különböző hőmérsékleten (20°C-on és 5°C-on). A vizes közegben lejátszódó komplexképződési reakciót — amelyet színváltozás kísér — spektrofotométeren követtük nyomon, az oldatok 350-700 nm közötti hullámhossz tartományban való teljes spektrumának felvételével. A Cr(III)-pikolinát koncentrációját a 10-1000  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  koncentrációtartományban felvett kalibrációs egyenes alapján határoztuk meg. A Cr(III)-pikolinát talajban történő képződését humuszos homok-, típusos réti- és kilúgzott csernozjom talajokban vizsgáltuk.

#### 2.4. Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermái

A növények számára felvehető ionok legnagyobb részét a talaj által adszorpciós úton megkötött ionok képezik. A talaj adszorbeáló képességét és a különböző anyagok adszorpciós affinitását adszorpciós izotermákkal is lehet jellemezni. A Cr(III)-pikolinát adszorpciós izotermáját négy eltérő talajtípuson (humuszos homok-, típusos réti-, kilúgzott csernozjom és réti szolonyec talajon) határoztuk meg. A hét különböző ligandummal (aszorbinsav, citromsav, etilén-diamin-tetraecetsav, hisztidin, malonsav, nikotinsav, oxálsav) képzett Cr(III)-komplex adszorpciós izotermáit ugyanazon a talajtípuson (kilúgzott csernozjom talajon) vizsgáltuk. Az adszorpciós izotermák felvételéhez talajonként tíz pontot vettünk fel, amelyekre Langmuir-izotermát illesztettünk. A linearizált egyenletben szereplő meredekség és tengelymetszet ismeretében kiszámítottuk a kísérletben alkalmazott talajok maximális adszorpciós kapacitását az adott komplexre, valamint a Langmuir-állandó értékét.

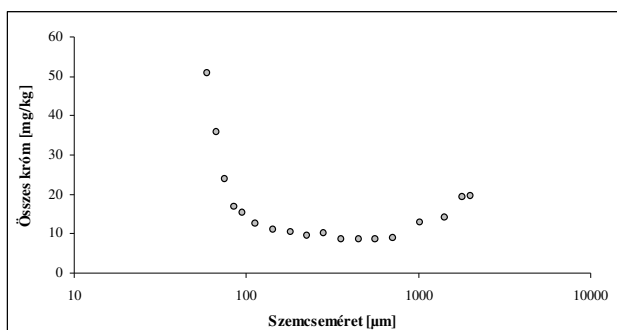
#### 2.5. Cr(III)-pikolinát vizsgálata talaj-növény rendszerben

A  $\text{Cr}^{3+}$ -ion biológiailag felvehető komplexe a Cr(III)-pikolinát, amelynek az állati és emberi táplálkozásban játszott szerepe a pikolinsavval együtt jól ismert, a talaj-növény rendszerbeli hatásaira vonatkozó ismereteink azonban hiányosak. A Cr(III)-pikolinát növényekre gyakorolt hatását két tenyészedényes kísérletben vizsgáltuk.

Az első kísérletben a talajra szervesetlen ( $\text{CrCl}_3$ ) és szerves formában (Cr(III)-pikolinát) kijuttatott króm, valamint az önmagában kijuttatott pikolinsav hatását tanulmányoztuk a króm akkumulációjára és

transzlokációjára takarmányretekben (*Raphanus sativus* L. convar. *oleiformis* Pers., cv. Leveles

A talajok szilárd fázisát alkotó különböző méretű szemcsék mennyisége és részaránya alapvetően meghatározza a talajok fizikai és fizikai-kémiai tulajdonságait, valamint krómtartalmát. A talajok összes krómtartalma szoros kapcsolatot mutat a kötöttséggel és az agyagtartalommal, amely szerint a kötöttebb agyagtalajok krómtartalma nagyobb, mint a kevésbé kötött vályog- és homoktexturájú talajokban mért króm mennyisége. A talajokban lévő króm a különböző méretű szemcsefrakciókban eltérő mennyiségben van jelen, a kisebb méretű agyagfrakcióban nagyobb mennyiségben található (4. ábra).



4. ábra: Egy humuszos homoktalaj különböző szemcseméretű frakcióiban mért összes krómkoncentrációk

### 3.2. A felvehető krómtartalom általános jellemzése

A mezőgazdasági művelés alatt álló talajok felvehető (LE-króm) krómtartalma tájékoztatást nyújt a rajtuk termesztett élelmisznövények potenciális krómterheléséről. A talajok LE-krómtartalma az összes krómtartalomhoz viszonyítva két nagyságrenddel kisebb érték, átlagosan  $0,10\text{-}0,13\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Nagyobb LE-krómkoncentráció néhány esetben a talajok mélyebben fekvő rétegeiben jelent meg, amelyet nagy pH- ( $\text{pH}>8$ ) és mésztartalom ( $\text{CaCO}_3>10\%$ ) jellemez. Amennyiben a talajban mért összes króm mennyisége határérték alatt, de a LE-króm határérték ( $3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) felett adódik, feltétlenül javasolt a Cr(VI) meghatározása. A Cr(VI)-ionok és a Cr(VI) redukációjában frissen képződött Cr(III)-komplexek és a Cr(III)-hidroxid jobban oldódik a Lakanen-Erviö-féle kivonószerben, mint az agyagásványokon található króm, ezért a nagyobb LE-króm koncentráció rendszerint Cr(VI) szennyezésre utal.

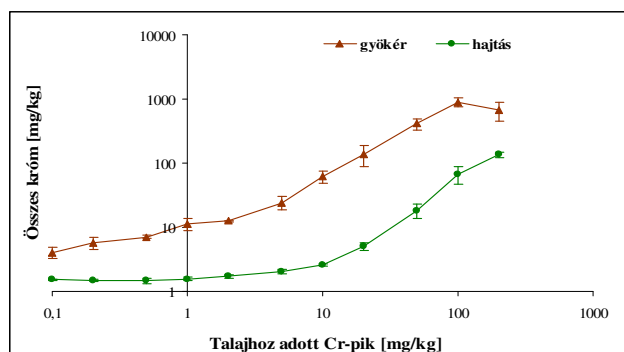
olajretek).

A kilúgzott csernozjom talaj által maximálisan megkötött króm mennyisége a szervesen Cr(III)-klorid esetében adódott a legnagyobb értékkel, ezzel azonos nagyságrendű érték a Cr(III)-aszcorbinátnál mutatkozott. A Cr(III)-oxalát, Cr(III)-citrát, Cr(III)-etilén-diamin-tetraacetát, Cr(III)-malonát, Cr(III)-hisztidinát szerves komplexeknél a savi jelleg gyengülésével csökken az oldatban lévő Cr(III)-ionok mennyisége, ezért a talaj adszorpciós komplexumán egyre nagyobb mennyiség kötődik meg.

### 3.7. Cr(III)-pikolinát hatása a növények krómfelvételére

A növények kis krómtartalma egyrészt a Cr(III)-ionok rossz oldhatóságának, másrészt a króm növényen belüli kismértékű transzlokációjának tulajdonítható. A talajhoz adott szerves savak, vagy komplexképző vegyületek elősegítik a króm oldható formává alakulását, ezáltal nagyobb mennyiségű króm válik a növények számára felvehetővé. Tenyészedényes kísérletben a nagy dózisu ( $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) kombinált kezelés hatására (CrCl<sub>3</sub> és pikolinsav együttes alkalmazásakor) a takarmányretek gyökerében kétszer, hajtásában négyszer több króm mutatható ki az azonos koncentrációjú CrCl<sub>3</sub> kezeléshez viszonyítva. A kombinált kezelés serkentette a króm gyökérből hajtásba történő transzlokációját. A növényi szövetekben megjelenő nagyobb krómtartalom szerves Cr(III)-pikolinát képződésére utal a talajban, amelyet jobb oldhatósága következtében nagyobb mennyiségben vesznek fel a növények. A pikolinsav önmagában történő kijuttatásával nem változott az egyes növényi szövetek krómtartalma, vagyis a talajban eredetileg jelenlévő Cr(III)-ionokkal feltételezhetően nem képződik Cr(III)-pikolinát jelentős mennyiségben.

A kis koncentrációkban ( $0,1\text{-}5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) alkalmazott Cr(III)-pikolinát (Cr-pik) lassú növekedést eredményez a növényi szövetek krómtartalmában (7. ábra). Gyors emelkedés a gyökérben  $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a hajtásban  $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dózisonál látható és  $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  értékig tart. A talajba frissen készített ( $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Cr(III)-pikolinátot kijuttatva a gyökérben kétszer, a hajtásban másfélszer több króm jelent meg, mint az azonos koncentrációban alkalmazott kombinált kezelés (CrCl<sub>3</sub> és pikolinsav együttes alkalmazása) esetén.



7. ábra: A különböző koncentrációkban kijuttatott Cr(III)-pikolinát hatása a takarmányretek krómakkumulációjára (Nyíregyháza, 1999)

Az öntözéssel többször, kismennyiségben kijuttatott Cr(III)-pikolinát hatására a takarmányretek gyökerében hetvenszer, hajtásában negyvenöt-ször nagyobb krómkoncentráció jelent meg a kezeletlen kultúra krómtartalmához képest. A nagy dózisu (100 mg·kg<sup>-1</sup>) CrCl<sub>3</sub> pikolinsavval kombinált kezelése a takarmányretek és a komatsuna növények esetében egyaránt megnövelte a króm transzlokációját, amelynek hatására a takarmányretek hajtásában két és félszer, a komatsuna hajtásában kétszer nagyobb mennyiségű króm jelent meg a CrCl<sub>3</sub> önmagában történt kijuttatásához képest. A nagy koncentrációjú (100 mg·kg<sup>-1</sup>) CrCl<sub>3</sub>-dal együtt kijuttatott EDTE a pikolinsavhoz hasonló hatást fejtett ki. A nagy koncentrációjú (100 mg·kg<sup>-1</sup>) CrCl<sub>3</sub> kezelés a pikolinsavval kombinálva a takarmányretek gyökerében a króm mellett megnövelte a réz, vas, mangán és molibdén felvételét, a komatsuna hajtásában pedig a réz, vas és nikkel felvételét. Az EDTE a nagy koncentrációjú (100 mg·kg<sup>-1</sup>) CrCl<sub>3</sub> kezeléssel együtt alkalmazva a pikolinsavhoz hasonló hatást eredményezett, megnövelve a takarmányretek gyökerében a króm-, réz-, vas- és mangán-akkumulációt, a hajtásban pedig a króm és réz mennyiségét.

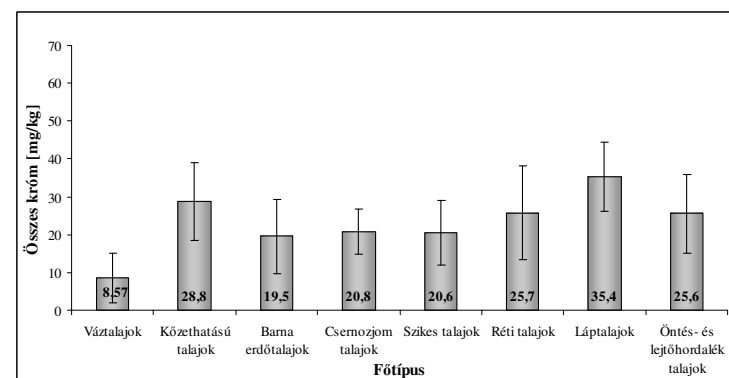
A börtgyári szennyvízüledékkel szennyezett talajba egy vagy több alkalommal kijuttatott pikolinsav nem volt hatással a takarmányretek krómfelvételére. A galvániszappal szennyezett talaj esetén az egyszer vagy többször alkalmazott pikolinsav sem segítette elő jelentősen a króm felvételét, illetve transzlokációját a takarmányretek gyökerében és hajtásában. A takarmányretek növény különböző kezelésekre hatására kialakult és az adott kontrollhoz viszonyított szárazanyag hozamát a 8. ábra mutatja be.

### 3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

#### 3.1. Az összes krómtartalom általános jellemzése

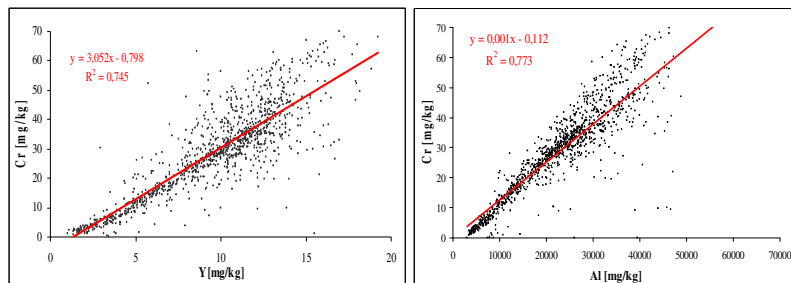
Magyarország északkeleti régióját reprezentáló talajmintákban mért összes krómtartalmak 5-50 mg·kg<sup>-1</sup> között találhatóak, a krómkoncentráció a mérési adatok több mint 80%-ánál 20-25 mg·kg<sup>-1</sup> tartományban van. A mérési eredmények és a talajhasználat ismeretében megállapíthatjuk, hogy a vizsgált megyék talajainak krómtartalma jelentősen a beavatkozási határérték (150 mg·kg<sup>-1</sup>) alatt van, tehát nem tekinthető szennyezettnek. A mezőgazdasági termelés alá vont és az azon kívül eső területek nem rendelkeznek toxikus, vagy toxikussá váló króm mennyiséggel.

A hazai talajok összes krómtartalmát a genetikai és talajföldrajzi osztályozási rendszer alapján megkülönböztetett főtípusok szerint vizsgáltuk meg (3. ábra). A különböző főtípusba tartozó talajok krómtartalmát alapvetően befolyásolja az agyagfrakció mennyisége és a humusztartalom.



3. ábra: A talajfőtípusok átlagos krómtartalma (TIM, 1998)

A különböző főtípusba tartozó talajoknál a nagyobb krómkoncentráció a nagyobb agyag- és humusztartalom, valamint semleges kémhatás mellett jellemző, míg a pH-, az agyag- és humuszfrakció csökkenésével kisebb krómértékek várhatók.



5. ábra: Az ittrium-króm és az alumínium-króm közötti összefüggések az északkeleti régióból származó talajokban (TIM, 1998)

Az illesztett egyenesek egyenletei alapján a méréssel megállapított ittrium vagy alumínium koncentráció ismeretében a vizsgált talaj geogén eredetű krómkoncentrációja jó közelítéssel kiszámítható. A normalizációs módszerekkel kimutatható legkisebb szennyezés  $15\text{-}20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , amely nem független a koncentrációtól, kisebb ittrium-, vagy alumíniumtartalmú (homok) talajokon  $5\text{-}10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -ra csökken.

Hazánk északkeleti régiójára alkalmazott kétféle normalizációs módszert Magyarország teljes területére kiterjesztettük, oly módon, hogy az egész ország területéről származó TIM talajminták felső rétegeiben megvizsgáltuk a króm-ittrium és a króm-alumínium közötti összefüggéseket. Azokat a TIM mintavételi helyeket, amelyeknél a kétféle normalizációs eljárással megállapított nem természetes eredetű króm mennyiségének mértani közepe nagyobb mint  $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , „forró pontok”-nak nevezhetjük. Az ország területén hat talajszelvény esetében találtunk jelentősebb antropogén krómszennyezést. Ezekben a helyeken minden esetben azonosítható volt a szennyezőforrás, emellett jellemző volt, hogy a vizsgált talajok folyó vagy patak árterén voltak. Az áradó folyó üledéke hordozta a krómszennyezést, amelynek kiöntései révén megnövekedett a talaj krómtartalma.

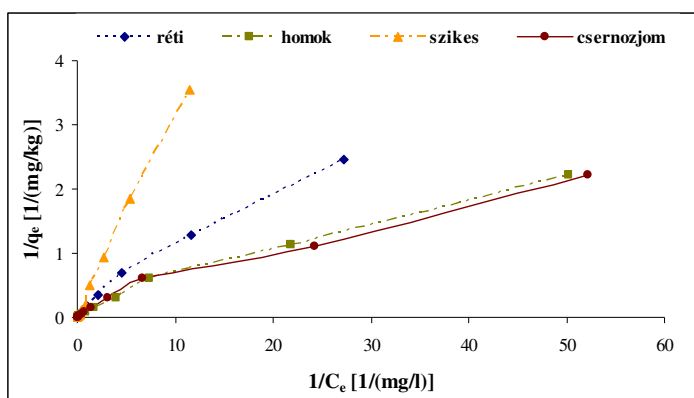
### 3.5. Cr(III)-komplexek képződési sebessége és adszorpciós izotermái

A Cr(III)-komplexek képződése szobahőmérsékleten lassú folyamat, a talajban végbemenő reakció mechanizmusa és gyorsasága kevésbé ismert. A Cr(III)-pikolinát talajban történő kialakulásának és a folyamat sebességének vizsgálata döntő fontosságú a talajoldat  $\text{Cr}^{3+}$ -tartalmának, ezáltal a növények által felvehető Cr(III)-ionformák mennyiségének szempontjából. A Cr(III)-pikolinát komplex vizes közegben,  $5\text{-}20^\circ\text{C}$  közötti hőmérsékleten mérhető sebességgel keletkezik, a reakció 10-15 nap alatt megy végbe. A komplexképződés talajokban általában másodrendű kinetikai modell szerint, mérhető sebességgel megy végbe. A különböző ionerősségű és kémhatású talajokban a folyamat sebessége eltér. A meghatározott reakciókinetikai adatok tájékoztató jellegűek, a reakció sebességének nagyságrendjére utalnak, amelyek a Cr(III)-pikolinát talajban végbemenő képződését bizonyítják.

### 3.6. Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermái

A Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermáinak meghatározásával a talajhoz adott, vagy a talajban képződő szerves kötésű  $\text{Cr}^{3+}$ -ion viselkedését jellemezhetjük, amely alapján megállapíthatjuk a talajoldatban lévő fémionok mennyiségét. A Cr(III)-vegyületek megkötődését a talaj adszorpciós kapacitása mellett a talaj kémhatása is jelentősen befolyásolja. Gyengén savanyú kémhatásnál ( $\text{pH}>5,5$ ) a Cr(III)-ionok már kicsapódnak az oldatból, ezért koncentrációját az adott pH értékre jellemző oldhatósági szorzat határozza meg, nem pedig az adszorpciós egyensúly.

Az adszorpciós izotermák felvételéhez az egyensúlyi oldat koncentrációját ábrázoltuk a talajon megkötött króm mennyiségének függvényében, majd a görbét linearizálva kaptuk az adszorpciós egyeneseket (6. ábra) és számítottuk a vizsgált talajtípusokra vonatkozó adszorpciós paramétereket.



6. ábra: A Cr(III)-pikolinát adszorpció egyenesei a különböző talajokon, szobahőmérsékleten

A görbék lefutásából következtethetünk a különböző típusú adszorpció helyek együttes jelenlétére. A kilúgzott csernozjom- és a humuszos homok talajok adszorpció egyenesei hasonló meredekségűek, legnagyobb meredekség a réti szolonyec talaj esetében adódott a vizsgált talajok közül. A Cr(III)-pikolinát adszorpciójának vizsgálata során a réti szolonyec talaj hatszor, a típusos réti talaj kétszer nagyobb mennyiséget képes megkötni, mint a humuszos homoktalaj, vagy a kilúgzott csernozjom talaj.

A szerves Cr(III)-formából homoktalajon húszszor, csernozjom talajon ötször nagyobb mennyiség kötődik meg, mint a szerves Cr(III)-forma esetén. A Cr(III)-pikolinát kevésbé kötődik a vizsgált talajokon, mint a szerves Cr(III)-ion, ezáltal a talajoldatban nagyobb koncentrációban van jelen és a növények számára felvehetőbbé válik. Ezen eredmények alapján arra következtethetünk, hogy a növények krómtartalma Cr(III)-pikolináttal megnövelhető.

A különböző Cr(III)-komplexek kilúgzott csernozjom talajon való adszorpciójának vizsgálata során mért egyensúlyi oldatkoncentrációk alátámasztják JAMES és BARTLETT (1983a)<sup>2</sup> azon állítását, hogy a több ligandumot tartalmazó vegyületek (pl. citromsav) a Cr(III)-ionokat oldatban tartják. A Cr(III)-komplexek stabilitása a molekulában lévő karboxil-csoportok számának, illetve azonos értékű savaknál a savi jelleg erősségének növekedésével nő.

<sup>2</sup>James, B. R. és Bartlett, R. J. (1983a) Behavior of chromium in soils. V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil. Journal of Environmental Quality **12**, 169-172.

### 3.3. Magyarországi talajok ritkaföldfém-tartalma

Magyarország északkeleti régiójából származó TIM talajmintákból a szkandiumcsoport elemei és a lantanoidák jól mérhetőek, néhány közülük igazán nem tekinthető ritkának, például a neodímium és a króm átlagos koncentrációjának nagyságrendje azonos (3. ábra, 1. táblázat).

1. táblázat: Hazai talajok ritkaföldfém-koncentrációi (TIM, 1998)

Elem vegyjele	Minimum [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Maximum [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Medián [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Átlag [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Szórás [mg·kg <sup>-1</sup> ]
Gd	0,05	19,9	10,4	9,64	3,68
Nd	0,10	87,6	21,7	21,6	12,0
Pr	0,10	29,2	5,03	5,23	2,90
Sc	0,01	20,7	4,78	4,74	2,33
Sm	0,10	16,7	6,76	6,19	2,34
Tb	0,10	1,47	0,62	0,56	0,36
Y	0,02	40,7	10,2	9,62	4,06
Yb	0,02	2,74	0,79	0,74	0,41

Az eredményeket összevetve a nemzetközi minták adataival látható, hogy az értékek nagyságrendjüket tekintve megegyeznek. A szkandiumcsoport és lantanidalelemek adatainak korrelációanalízist végeztünk el, amely szerint az ittrium-itterbium között található a legszorosabb összefüggés ( $r=0,967$ ). Az ittrium és a vizsgált (összes) elem közötti korrelációt elemezve, a legszorosabb összefüggés a krómnál ( $r=0,705$ ) és az alumíniumnál ( $r=0,680$ ) jelentkezett.

### 3.4. A normalizációs módszerek alkalmazása

A normalizációs eljárások kidolgozásánál a króm-ittrium és a króm-alumínium között fennálló szoros összefüggésekből indultunk ki. A módszerek alkalmazásánál feltételeztük, hogy a vizsgált minták nagy része nem szennyezett krómmal és a minták elemtartalma geogén eredetű. Az ittrium-króm és az alumínium-króm koncentrációk közötti kapcsolatot a vizsgált területek talajaiban az 5. ábra mutatja be.