

**DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS**

**Szegvári Ildikó**

DEBRECEN

**2005.**

## Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Króm a környezetben .....</b>	<b>6</b>
2.1.1. Króm előfordulása a környezeti elemekben .....	6
2.1.2. A króm természetes forrásai a környezetben.....	8
2.1.3. A króm felhasználása az iparban .....	9
2.1.4. A króm szennyezőforrásai a környezetben.....	11
<b>2.2. A króm környezetkémiai jellemzése.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2.1. A króm oxidációs állapotai.....</b>	<b>14</b>
2.2.1.1. A Cr(III) jellemzése.....	15
2.2.1.2. A Cr(VI) jellemzése .....	16
<b>2.2.2. A króm geokémiai tulajdonságai .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2.3. A króm talajkémiai tulajdonságai .....</b>	<b>18</b>
2.2.3.1. A Cr(III) ionforma .....	18
2.2.3.2. A Cr(VI) ionforma.....	20
2.2.3.3. A talaj krómforgalma.....	22
<b>2.2.4. Talajok krómtartalmának meghatározása.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.5. A Talajvédelmi Információs Monitoring rendszer .....</b>	<b>26</b>
<b>2.3. Króm az élő szervezetekben .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.1. Króm a növényekben .....</b>	<b>28</b>
2.3.1.1. A króm növényélettani szerepe .....	29
2.3.1.2. A króm felvétele és szállítása a növényekben .....	30
2.3.1.3. Növények krómtartalma .....	32
2.3.1.4. A króm fitotoxikus hatásai.....	33
<b>2.3.2. Króm az állati szervezetben .....</b>	<b>34</b>
<b>2.3.3. Króm az emberi szervezetben.....</b>	<b>35</b>

<b>3. Kísérleti anyag és módszer .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1. Felhasznált vegyszerek.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2. A talaj- és növényminták elemtartalmának meghatározása .....</b>	<b>38</b>
3.2.1. A talaj- és növényminták előkészítése .....	38
3.2.2. A tömény HNO <sub>3</sub> és H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eleggyel készített roncsolat.....	38
3.2.3. A 0,01 mol·l <sup>-1</sup> koncentrációjú CaCl <sub>2</sub> -oldattal készített talajkivonat .....	39
3.2.4. A Lakanen-Erviö-féle talajkivonat.....	39
<b>3.3. A készülékek paraméterei .....</b>	<b>39</b>
3.3.1. ICP spektrométerek .....	40
3.3.2. UV/VIS spektrofotométer .....	41
<b>3.4. TIM mérőrendszerben elvégzett vizsgálatok .....</b>	<b>41</b>
<b>3.5. Talajok ritkaföldfém-tartalma és az ittrium normalizációs eljárás.....</b>	<b>42</b>
<b>3.6. Cr(III)-komplexek előállítása és adszorpciós tulajdonságaik .....</b>	<b>44</b>
3.6.1. A vizsgált Cr(III)-komplexek és talajok jellemzése .....	45
3.6.2. A Cr(III)-pikolinát képződési sebességének meghatározása.....	48
3.6.3. A Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermáinak meghatározása .....	49
<b>3.7. Cr(III)-pikolinát vizsgálata talaj-növény rendszerben.....</b>	<b>50</b>
3.7.1. A tenyészedényes kísérlet beállítása a krómfelvétel vizsgálatára takarmányretek jelzőnövényvel.....	52
3.7.2. A tenyészedényes kísérlet beállítása a krómfelvétel vizsgálatára takarmányretek és komatsuna jelzőnövényekkel .....	54
<b>3.8. Az eredmények statisztikai feldolgozása .....</b>	<b>55</b>

<b>4. Kísérleti eredmények és értékelésük.....</b>	<b>56</b>
<b>4.1. Magyarországi talajok krómtartalma.....</b>	<b>56</b>
4.1.1. Az összes krómtartalom általános jellemzése.....	56
4.1.2. Az összes krómtartalom jellemzése talajtípusonként.....	60
4.1.3. A felvehető krómtartalom általános jellemzése.....	65
<b>4.2. Magyarországi talajok ritkaföldfém-tartalma és a normalizációs eljárások alkalmazása.....</b>	<b>68</b>
4.2.1. Magyarországi talajok ritkaföldfém-tartalma .....	68
4.2.2. Az ittrium normalizációs módszer alkalmazása .....	71
4.2.3. Az alumínium normalizációs módszer alkalmazása .....	75
4.2.4. Krómszennyezés megállapítása normalizációs módszerekkel .....	77
<b>4.3. Cr(III)-komplexek képződése és adszorpciós izotermái.....</b>	<b>81</b>
4.3.1. A Cr(III)-komplexek abszorpciós színeképei.....	82
4.3.2. A Cr(III)-pikolinát képződési sebessége .....	83
4.3.3. A Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermái.....	88
<b>4.4. Cr(III)-pikolinát hatása a növények krómfelvételére.....</b>	<b>94</b>
4.4.1. Krómfelvétel vizsgálata takarmányretek jelzőnövényvel .....	94
4.4.2. Krómfelvétel vizsgálata takarmányretek és komatsuna jelzőnövényekkel .....	98
<b>5. Következtetések .....</b>	<b>109</b>
<b>6. Összefoglalás.....</b>	<b>113</b>
<b>7. Irodalomjegyzék .....</b>	<b>115</b>
<b>Köszönetnyilvánítás.....</b>	<b>124</b>

## 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 kation esszenciális elem az emlősök számára.

A króm modern ipari felhasználása rendkívül széleskörű, amely egyúttal nagy mennyiségű krómtartalmú termék megjelenését eredményezi a környezetben. A króm gyakori alkalmazása egyrészt stabilitásán alapszik, mivel képes megvédeni az általa bevont fémet 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 tárgyak és fatermékek védelmére szolgáló krómtartalmú korrózióálló bevonatokban és fakonzerváló szerekben (chromated copper arsenate-CCA), valamint festékekben, katalizátorokban fordul elő. A hármás 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 krómmal való szennyezését.

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.

## **2. Irodalmi áttekintés**

A természetben megtalálható krómványok használata feltehetően már az ókorban elterjedt, hiszen a kézzel készített szerszámok és színezékek krómvegyületeket tartalmaztak. A króm legfontosabb érce a kromit (krómvaskő), amely jellegtelen megjelenésével sokáig nem keltette fel az emberek érdeklődését. Emiatt talán nem meglepő, hogy a fém króm elkülönítése elsőként a szibériai aranybányákból származó, sárgászöld színű kromitból (vörösólomérc) történt. A króm felfedezése 1797-ben a francia vegyész, Vauquelin nevéhez fűződik, aki a fémeket a görög „χρῶμα” (chroma) szó alapján nevezte el, ezzel utalva annak színes vegyületeire. A következő évben (1798) Klaproth az Ural-hegységből származó kromitból állította elő a fémeket, azóta is ez az egyetlen érc, amelyből gazdaságosan kinyerhető a króm (NRIAGU, 1988).

### **2.1. Króm a környezetben**

A földkéreg alkotó fémek között gyakoriságát tekintve a króm a 10. leggyakoribb elem, megelőzi a nikkelt, a rezt, az ólmot és a cinket. Az emberi tevékenység révén megtalálható egyrészt a termékekben (acélban, bőrben, fémbevonatokban), másrészt az ipari hulladékokkal (iszappal, hamuval, salakkal) szennyezésként bekerül a környezetbe (BARTLETT és JAMES, 1988).

#### **2.1.1. Króm előfordulása a környezeti elemekben**

A króm a földkéregben nagyobb mennyiségben a magban és a köpenyben található (McGRATH és SMITH, 1990). LIU (1982) cikke szerint a króm átlagos koncentrációja a litoszférában  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a Föld egészét tekintve  $3700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

BOWEN (1966) vizsgálatai szerint a króm legnagyobb mennyiségben az ultrabázikus és bázikus kőzetekben fordul elő, ahol a króm jellemző koncentrációja a néhány tized százalékot is elérheti. A vulkáni és üledékes kőzetekben nagyságrendekkel kisebb ( $5\text{-}120 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) króm található, ezek közül a nagyobb értékeket az agyagtartalmú üledékek képviselik (MATZAT és SHIRAKI, 1974). A különféle kőzetek krómkoncentrációit szakirodalmi források alapján KABATA-PENDIAS és PENDIAS (2001) összegezte, amelyet az 1. táblázat tartalmaz.

1. táblázat: Különböző kőzetek krómtartalma (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001)

Megnevezés	Koncentráció [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Átlag [mg·kg <sup>-1</sup> ]
<b>Magmatikus kőzetek</b>		
Ultrabázikus (dunit, peridotit, piroxenit)	1600-3400	2000
Bázikus (bazalt, gabbró)	170-200	185
Semleges (diorit, szienit)	15-50	33
Savas (gránit, gneisz)	4-25	15
Savas vulkánikus (riolit, trachit, dácit)	4-16	10
<b>Üledékes kőzetek</b>		
Agyagos üledék	80-120	100
Agyagpala	60-100	80
Homokkő	20-40	30
Mészkö, dolomit	5-16	10

A króm talajokban mért mennyisége az alapkőzet tulajdonságainak függvényében tág határok között változik. A szennyeztelen talajok felső rétegében a krómtartalom 5-500 mg·kg<sup>-1</sup> között ingadozik, átlagosan 54 mg·kg<sup>-1</sup> (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001). ADRIANO (1986) szerint szerpentintalajok esetében a krómtartalom elérheti, sőt akár meg is haladhatja a 125 000 mg·kg<sup>-1</sup> koncentrációt. A szennyezett területek feltalajainak krómkoncentrációja a természetes háttérérték tízszerese, százszorosa, krómkohók közelében a 10 000 mg·kg<sup>-1</sup> értéket is elérheti (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001).

A természetes vizek krómkoncentrációja kicsi, amely a kőzetek lassú mállásával, a szerves krómvegyületek kis oldhatóságával, az üledékek lerakódásával és egyéb kiválásokkal magyarázható. BOWEN (1979) adatai szerint az édesvizek krómkoncentrációja átlagosan 1,0 µg·l<sup>-1</sup>, ez 0,1-6 µg·l<sup>-1</sup> közötti tartományban változik, míg a sósvizekben lévő króm mennyiségének átlaga 0,3 µg·l<sup>-1</sup>, amely szélesebb tartományban, 0,2-50 µg·l<sup>-1</sup> értékek között ingadozik. A víz aktuális krómtartalma függ a forrástól, a lebegő-, üledék- és hordalékanyagoktól.

A légkörben megjelenő króm a különböző geokémiai folyamatok következtében szilárd anyaghoz kapcsolódva fordul elő. BOWEN (1979) vizsgálatai alapján a levegő által szállított króm mennyisége az Északi-sarkvidéken 0,003-0,7 ng·m<sup>-3</sup>, Európában 1-140 ng·m<sup>-3</sup>, Észak-Amerikában 1-300 ng·m<sup>-3</sup>, vulkánok környezetében pedig 45-

67 ng·m<sup>-3</sup>. A levegőben mért krómkoncentráció széles határok között változik, amelyet elsősorban a szemcseméret és a forrás krómtartalma határoz meg.

### 2.1.2. A króm természetes forrásai a környezetben

A króm a természetben elemi állapotban nem fordul elő. A közel negyven krómtartalmú ásványban főként szilikátokban (pl. knorringit  $Mg_3Cr_2[SiO_4]_3$ ), kromátokban (pl. kroitit  $PbCrO_4$ ), oxidokban és hidroxidokban (pl. kromit) és egyéb vegyületekben (karbonátok, szulfidok, nitridek) jelenik meg. Ezek közül nagyobb gazdasági jelentőséggel csupán a kromit bír. A kromit változó kémiai összetétellel rendelkezik, amely a  $(Me^{2+})O \cdot (Me^{3+})_2O_3$  képlettel írható le, ahol a két vegyértékű fémiont ( $Me^{2+}$ ) a  $Mg^{2+}$  és  $Fe^{2+}$ , a három vegyértékű fémiont ( $Me^{3+}$ ) a  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  vagy  $Al^{3+}$  jelenti. A kromit jellemző képlete  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , mintegy 40% krómtartalmat feltételez. A különböző krómtartalmú érceket az ipari felhasználás céljától függően osztályozzák, amely nemcsak a krómtartalom, hanem a Cr:Fe arány, illetve az alumínium mennyiségének figyelembevételével történik (NRIAGU, 1988).

DEYOUNG et al. (1984) szerint a gazdaságilag hasznosítható kromit érclelőhelyek elsősorban Afrika déli részén (főként Zimbabwe) fordulnak elő, amely a világ ismert telepeinek több mint 70%-át képezik. Jelentős kromit telepek találhatóak még India, Oroszország, Finnország, Brazília, valamint a Fülöp-szigetek területén. A világ becsült kromit tartaléka 1,5 milliárd tonna, amelyből 600 millió tonna fém króm állítható elő. A króm a mai modern technológiai társadalom egyik meghatározó jelentőségű féme, amelyet a kromit feldolgozás növekvő üteme is bizonyít. DEYOUNG et al. (1984) cikkében nyomon követi az előállított króm mennyiségének változását a XX. század során. A krómfelhasználás az I. és II. világháború idején, valamint a vietnámi háború alatt jelentős mértékben növekedett, ezt követően viszonylag stabil maradt és 10%-os évenkénti emelkedést mutatott. Az 1984-ig feldolgozott adatok szerint a fém króm előállítása 8-9 millió tonna volt évente. A kilencvenes évek végére a felhasznált króm mennyisége 4,5-4 millió tonnára esett vissza (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001).

### 2.1.3. A króm felhasználása az iparban

Az ipar különböző területein alkalmazzák a krómot, alapanyagként (kromit) és termékként (ferrokróm, fémkróm, hő- és korrózióálló béléanyagok, krómsav és egyéb krómvegyületek) egyaránt. PAPP (1994) cikkében leírja, hogy a kitermelt kromit nagyobb része általában metallurgiai célból és hőálló termékek előállítására, kisebb része a vegyiparban kerül feldolgozásra.

A fémkohászatban az acélgyártáshoz szükséges optimális összetétel:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 45\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 8\%$ ,  $\text{Cr}:\text{Fe} < 3,1$ . További króm hozzáadásával növekszik a fémötvözet korrózióval szembeni ellenálló képessége (rozsdamentessége), valamint javulnak mechanikai tulajdonságai. A kis krómtartalmú ötvözetekből ( $\text{Cr} < 3\%$ ) hőállóságuk és keménységük miatt elsősorban közlekedési eszközök, olaj- és gázellátó egységek, bányászati-, kőfejtő- és fakitermelő eszközök, valamint mezőgazdasági gépek készülnek (NRIAGU, 1988). A közepes krómtartalmú (3-12% Cr) ötvözetek a benne lévő vas mennyisége szerint olaj- és vegyipari berendezések, kézi szerszámok, kis- és nagy konyhai edények, speciális mágnesszelepek gyártására alkalmasak. A nagy krómtartalmú ötvözetek ( $\text{Cr} > 12\%$ ) képezik az ipari felhasználás jelentős részét, mivel az ebből előállított rozsdamentes acél hő- és korrózióálló tulajdonságát, valamint nagy húzó- és nyújtószilárdságát a vastartalom csökkenése és a krómtartalom növelése révén érik el. Az acél tulajdonságai további elemek hozzáadásával (pl. Ni, Co, Mn, Mg, Ti, Se, S, Mo, P, Zr, ritkaföldfémek) a felhasználás céljának megfelelően tovább javítható (NRIAGU, 1988).

A kromit feldolgozásának második legnagyobb területe a hőálló termékek előállítása, mivel a fém olvadáspontja nagy ( $2040^\circ\text{C}$ ), illetve nagy hőmérsékleteken ellenáll a savaknak és a lúgoknak egyaránt. A hőálló tárgyak gyártásához a következő összetétel szükséges:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 31\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 > 58\%$ ,  $\text{Fe} > 12\%$ ,  $\text{SiO}_2 > 6\%$ . Elsősorban az olvasztókemencék számára alkalmas hőálló téglák, bevonatok, kötőanyagok, habarcsok, öntvények készítésére használják, ezen kívül a papír- és az üvegipar is hasznosítja a hőálló bevonatokat (NRIAGU, 1988).

A különböző összetételű, krómtartalmú vegyszerek alkalmazása rendkívül széleskörű, több mint hetven krómvegyület van kereskedelmi forgalomban. A leggyakrabban használt vegyületeket és felhasználási területüket a 2. táblázat szemlélteti (NRIAGU, 1988). Cél általában a fémek korrózió elleni védelme, a belőlük készült tárgyak tartósságának növelése, a festékek színállóságának fokozása. A krómtartalmú

bevonatokkal elérhető a műanyag-, textil- és üvegszálak felületének víz- és olajtaszítása. A bőrcserzéshez korábban használt krómsók hatása a Cr(III)-ion komplexképző sajátosságán alapul, azaz stabil komplex vegyületet képez a fehérjékkel, cellulózalapú anyagokkal, festékekkel, műanyagokkal. Ezáltal az állati bőr stabilitása növekszik, ellenáll a baktériumoknak és a környezeti hatásoknak.

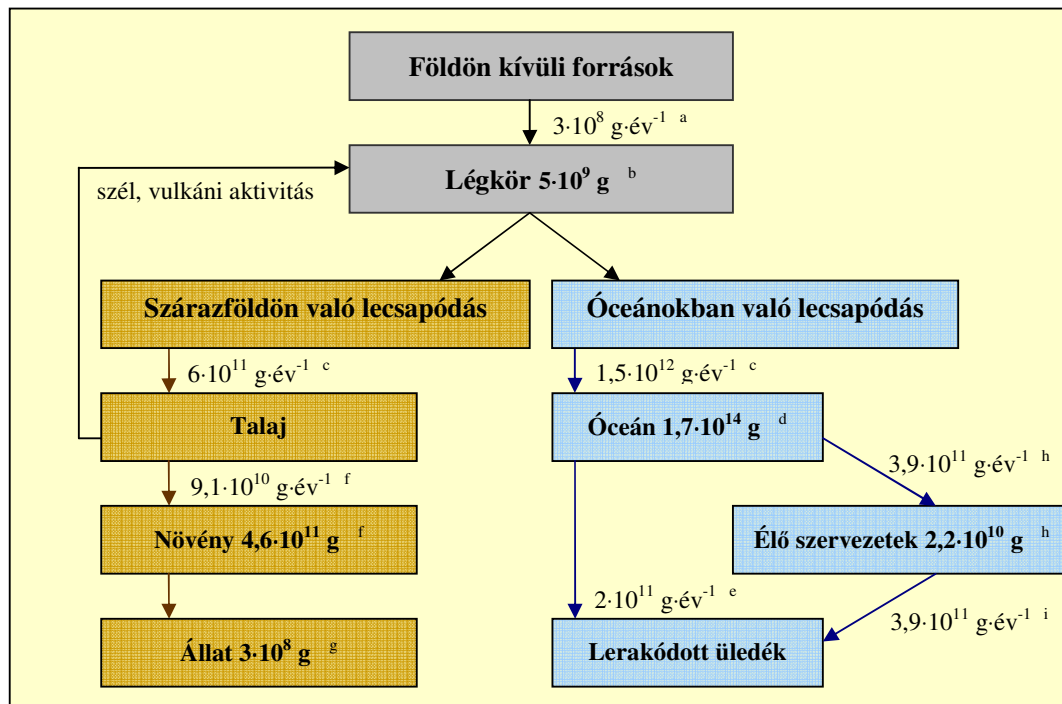
2. táblázat: Különböző oxidációs állapotú krómvegyületek felhasználása (NRIAGU, 1988)

Krómvegyület neve	Képlet	Felhasználási terület
<b>Oxidációs állapot: +6</b>		
ammónium-kromát	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	fényérzékeny bevonatok, fotokémiai reprodukációs technikák
bárium-kromát	$\text{BaCrO}_4$	pirotechnikai indítókeverékek (tűzijáték, gyufafej), aktivátor és depolarizátor a szárazelemekben
higany-kromát	$\text{HgCrO}_4$	korhadásgátló anyag a fabevonatokban
lítium-kromát	$\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	korrózióálló bevonatok légkondicionáló készülékeken és atomreaktorokban
réz-dikromát	$\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	favédő bevonatok a gombák és rovarok ellen, katalizátorok
stroncium-kromát	$\text{SrCrO}_4$	korrózió elleni védőfesték, adalékanyag a galvanizáláshoz
<b>Oxidációs állapot: +3</b>		
kálium-króm-szulfát	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	keményítő adalék a fényképészeti filmekben, fénymásolásban
kobalt-kromit	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	porcelánfesték, színezett üvegek készítése
króm-acetát	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	textilek nyomása és vegyi festése
króm-acetil-acetonát	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	kopogásgátló anyag az ólommentes benzinben
króm-klorid (hidratált)	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	marószer a gyapjúhoz, bőrcserző anyag, komplexképző vegyület
króm-szulfát	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	vízálló, olajlepergető réteg a tapéták, nyomtatópapírok, textíliák, utak felületén
<b>Oxidációs állapot: 0</b>		
króm-karbonil	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	szerves vegyületek szintézise (illékony)
<b>Oxidációs állapot: +2</b>		
króm(II)-klorid	$\text{CrCl}_2$	galvanizálás, fém króm előállítás
<b>Oxidációs állapot: +4</b>		
króm(IV)-oxid	$\text{CrO}_2$	mágnesszalagok gyártása (magnó- és videokazetták)
<b>Oxidációs állapot: +5</b>		
kalcium-kromát(V)	$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$	korrózióálló festékek előállítás (karcinogén)

A króm két fontosabb oxidációs állapota jellegzetes színű vegyületeket eredményez. A narancssárga színű Cr(VI)-ion több színárnyalatban is előfordul, amelyet háztartási gépek, ipari berendezések és kültéri műtárgyak festésére használnak. HARTFORD (1979) cikkében leírja azon színezékek kémiai összetételét, amelyeket az ólom-kromát, ólom-szulfát és egyéb ólomvegyületek meghatározott arányú keveréke alkot. A korrózióálló krómbevonatok és festékek használata a II. világháború idején terjedt el, elsősorban a repülőgépek és alkatrészeinek védelmére. A sötétzöld színű Cr(III)-ion a legstabilabb zöld festékanyag, amely vakolatok, habarcsok és cement színezésére alkalmas. A rejtőzködéshez használt terepszínek egyik komponense, mivel az infravörös sugarakat visszaveri, emellett nagymértékben hasonlít a természetes vegetáció színéhez (NRIAGU, 1988). A korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) és a berill ( $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ) nemes változatai (rubin és smaragd) jellegzetes élénk színüket (vörös és zöld) a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -tól kapják (KOCH és SZTRÓKAY, 1989). A szilárdtest-lézereknél alkalmazott rubin szintén tartalmaz Cr(III)-iont, amely segítségével jól irányított, koherens, monokromatikus fénysugárnyaláb állítható elő (COTTON és WILKINSON, 1980).

#### **2.1.4. A króm szennyezőforrásai a környezetben**

A króm a környezet minden fázisában jelen van, beleértve a levegőt, vizet, talajt és gyakorlatilag minden élőlényt. A króm természetben lejátszódó bio-geokémiai körforgását a levegő–víz–talaj–növény–állat rendszerben az 1. ábra mutatja be. CARY (1982) cikkében felhívja a figyelmet az ábrán feltüntetett krómértékek becsült vagy számított jellegére, amelyek a valósághoz képest akár öt-tízszeres eltérést is jelenthetnek.



1. ábra: A króm bio-geokémiai körforgása (CARY, 1982)

<sup>a</sup> becsült érték 3000 mg·kg<sup>-1</sup> króm tartalmú hulló anyagot feltételezve, <sup>b</sup> becsült érték, <sup>c</sup> becsült érték arányosan számolva a felszíni borítottsággal (29% szárazföld, 71% óceán), beleértve a szennyezett területeket is, <sup>d</sup> becsült érték az átlagosan vett 0,1 μg·kg<sup>-1</sup> króm tartalom és 1,7·10<sup>24</sup> g óceán tömeg alapján, <sup>e</sup> becsült érték, <sup>f-g</sup> becsült érték az állatok króm tartalmának 0,15 mg·kg<sup>-1</sup> (szárazanyag) értékével számolva, <sup>h</sup> becsült érték 3 mg·kg<sup>-1</sup> átlagos króm tartalmat feltételezve az óceáni élőlényekre, nyugalmi állapotot feltételezve

Az ultrabázikus kőzeteken, bazalton, agyagpalán létrejött, nagy agyagtartalmú talajok szél- és vízeróziója következtében a légkörbe és a vizekbe kerülő króm mennyisége jóval nagyobb, mint a grániton, mészkövön, vagy homokkövön kialakult talajok esetében. A kromit bányászata során a légkörbe finom eloszlású por formájában bekerülő króm okozza a vizekben és a talajokban megnövekedett fémkoncentrációt.

A króm légkörben való megjelenése egyrészt természetes úton, a szélmozgás és vulkáni kitörések révén, másrészt antropogén tevékenység, a nagymértékű ipari felhasználás miatt következik be. PACYNA (1986a) szerint a két fő krómforrás által kibocsátott mennyiség azonos nagyságrendű, természetes úton 50-55·10<sup>3</sup> t·év<sup>-1</sup>, emberi beavatkozás következtében 20·10<sup>3</sup> t·év<sup>-1</sup> krómterhelést jelent.

CARY (1982) cikkében összefoglalja a különböző felhasználási területeknél megjelenő potenciális króm szennyezőforrásokat. A króm fémipari feldolgozása során a kibocsátott króm kémiaiilag kevésbé aktív, 0 vagy +3 oxidációs állapotú, tehát kevésbé veszélyes a környezetre.

A vegyipar nyersanyagai a kromátok és a dikromátok, amelyeket a kromit lúgos közegben végbemenő oxidációjával állítanak elő. Az eljárás kezdeti szakaszában Cr(III), az égetésnél finom eloszlású Cr(VI) kerül a levegőbe. GAFAFER (1953) szerint egy kromátot előállító üzem általi kibocsátás mértéke  $1,48 \cdot 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^3$ , ahol a lebegő por átlagos részecske átmérője 0,32-0,37  $\mu\text{m}$  volt. A leggyakrabban felhasznált vegyületek a nátrium-kromát és a nátrium-dikromát, amelyek egyaránt szennyezőelemei a festék-, textil- és papíriparnak, a katalizátor-, szárazelem- és növényvédőszer-gyártásnak.

Az energiatermeléshez használt szén- és olajtüzeléses technikák folyamán a környezetbe jutó króm koncentrációját jelentősen meghatározza a nyersanyagban eredetileg jelen lévő króm mennyisége és az égetés körülményei. PACYNA (1986b) vizsgálatai szerint a króm koncentrációja a szénben  $1-100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , a nyersolajban nagyságrendekkel kisebb;  $0,005-0,73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Az égetés hőmérsékletének növelése és az erősen lúgos kémhatás a hamu Cr(VI)-tartalmának növekedéséhez vezet (CARY, 1982; PROKISCH et al., 1997). PACYNA és NRIAGU (1988) megállapították, hogy a szén égetése következtében a légkörben lévő krómtartalom jellemzően az  $1,0 \mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű részecskékhez kötődik, ezáltal nagy távolságra juthat el a kibocsátás helyétől.

Egyéb környezeti szennyezőforrásnak tekinthető a cementgyártás, amely során kedvező feltételek alakulnak ki a kromátok megjelenésére a levegőben. KEENAN és PERONE (1957) az általuk vizsgált cementmintákban  $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  krómot találtak, amelynek több mint 13%-a Cr(VI) formában volt jelen. A belső égésű motoroknál használt, a nemesfémeknél gazdaságosabb krómtartalmú katalizátorok elterjedése következtében, króm jelenhet meg a kipufogógázokban. BALGORD (1973) szerint a távozó króm legnagyobb mennyiségben a  $0,01 \mu\text{m}$  átmérőjű részecskékhez kötődve jelenik meg, ha az égetés  $460-1070 \text{ K}$  hőmérsékleten ment végbe. A talajok krómszennyezésének forrásai a mezőgazdasági termelés során felhasznált műtrágyák és meszezőanyagok, valamint az ipari és kommunális hulladékok (szennyvíziszapok, szemétkomposztok) gondatlan kezelése és elhelyezése (SIMON, 1999).

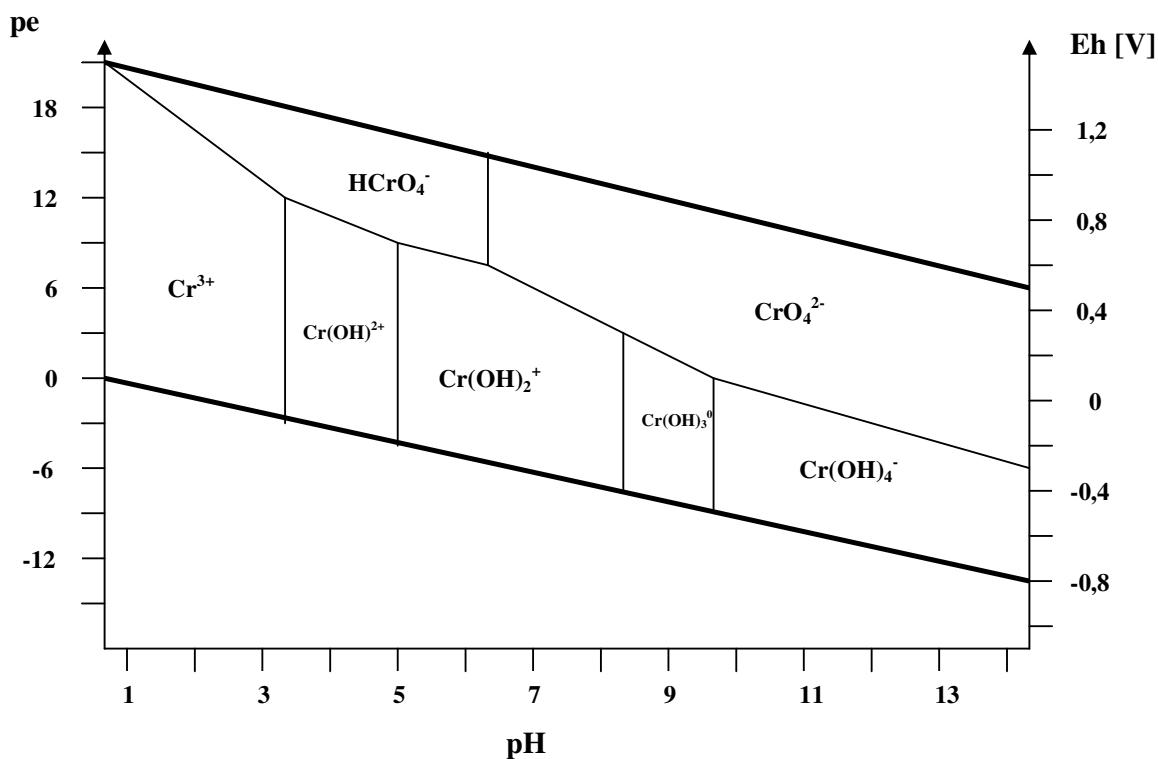
## 2.2. A króm környeztkémiai jellemzése

Az emberi társadalom egyre növekvő energia- és nyersanyag felhasználása következtében a bioszféra folyamatos fémterhelésnek van kitéve. BOWEN (1979) szerint egy elem akkor tekinthető potenciális szennyezőanyagnak, ha a mesterséges kitermelésben előállított elem mennyisége tízszer, vagy annál nagyobb mértékben meghaladja a természetes körforgásban lévő mennyiséget (Ag, Au, Cd, Cr, Hg, Mn, Pb, Sb, Sn, Te, W, Zn). Ettől függetlenül ítélni meg a környezeti egészségre különösen nagy kockázatot jelentő anyagok csoportja (Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V, Zn). A króm mindkét besorolásban szerepel, ezért lényeges ismernünk az ökoszisztémában viselkedését, sorsát, tartózkodási idejét, mobilitását és hozzáférhetőségét meghatározó kémiai jellemzőket.

### 2.2.1. A króm oxidációs állapotai

Az átmeneti fémekhez tartozó króm vegyértékhéján hat elektron tartózkodik, amely egyúttal a maximális oxidációfokot is jelenti. A gáz halmazállapotú krómatom elektron konfigurációja  $[Ar]3d^54s^1$ . Mivel főként elektronleadással éri el a nemesgázszerkezetet, ezért pozitív oxidációs állapot jellemzi. Oxidációs száma +2 és +6 között változhat, a fémekben és néhány speciális komplex vegyületben (pl. króm-karbonil, dibenzol-króm) nulla értéket vesz fel (BODOR, 1983).

A króm termodinamikailag stabilis állapotai +3 és +6, a pH és redoxipotenciál (Eh) függvényében az egyes formák kialakulásának körülményei a stabilitási diagramról olvashatók le. BAES és MESMER (1976), valamint HEM (1977) adatai alapján készített grafikon a Cr-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> rendszerben, standard állapotban (25°C, 0,1 MPa) megjelenő krómspecieszek viselkedését mutatja be (2. ábra).



2. ábra: A króm stabilitási diagramja vizes közegben különböző pH és pe értékeknél (BAES és MESMER, 1976 valamint HEM, 1977)

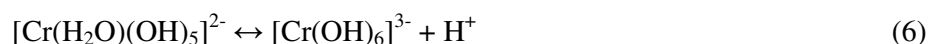
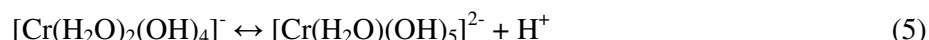
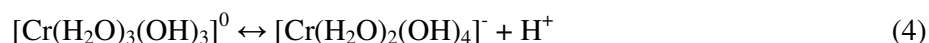
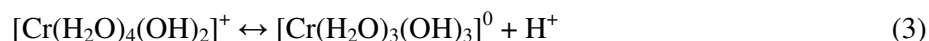
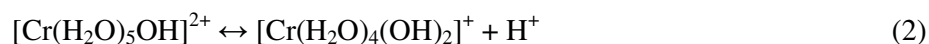
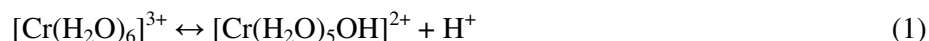
Kis redoxipotenciál (reduktív, anaerob körülmények) és kis pH (savas közeg) esetén a kisebb oxidációs állapotú Cr(III)-ionformák vannak nagyobb mennyiségben jelen, míg a redoxipotenciál növekedése (oxidatív, aerob viszonyok) és a pH emelkedése (lúgos közeg) a Cr(VI)-oxoanionok stabilitásának kedvez. MERTZ (1969) megállapította, hogy a környezetben uralkodó pH (4-8) és redoxipotenciál viszonyok (+0,3–0,15 V), valamint nagy szervesanyag-tartalom mellett, a króm – vizes közegben – legstabilabb formája a Cr<sup>3+</sup>.

### 2.2.1.1. A Cr(III) jellemzése

A Cr(III)-ion kis elektronegativitása és nagy pozitív töltéssűrűsége miatt a Pearson-féle csoportosítás szerint hard bázis, ezért hard savakkal (oxigén-, nitrogén-, kéntartalmú szerves és szervetlen ligandumokkal) képez stabil vegyületeket. A Cr<sup>3+</sup>-ion kinetikailag inert elektrosztatikus fém-ligandum kötést tartalmazó komplexeket alkot, mivel az oktaéderez szerkezetnél a 3d<sup>3</sup> konfigurációban szereplő mindhárom d-elektron az energetikailag stabilabb t<sub>2g</sub>-szintre kerül (PAPP, 1983). COTTON és WILKINSON

(1980) vizsgálatai bizonyítják, hogy a vizes közegben, szobahőmérsékleten lejátszódó kicserélődési reakciók lassan (néhány óra vagy nap alatt) mennek végbe, ellentétben a legtöbb fémionra jellemző reakciósebességhez ( $10^{-9}$ – $10^{-3}$  s) képest.

A három vegyértékű fémionokhoz (pl.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) hasonlóan a  $\text{Cr}^{3+}$ -ion vizes oldatban hat vízmolekulával koordinálódik. A króm-hexaakva komplex hidrolizálódik, amely során protonvesztéssel eltérő összetételű króm-hidroxo-akvakomplexek képződnek. A lépcsőzetes reakciósorozat a vízmolekulák feltüntetésével az (1)-(6) egyenletek szerint megy végbe (RAI et al., 1987).



A monomer hidroxokomplexek összekapcsolódásával többmagvú polimerek ( $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ,  $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ ) keletkeznek, amelyekben a  $\text{Cr}^{3+}$ -ionok a hidroxil-csoportokon keresztül kötődnek egymáshoz (SMITH és MARTELL, 1976; STUNZI és MARTY, 1983). RAI et al. (1987) vizsgálatai azt mutatják, hogy ezek a polimerek elhanyagolhatóan kis mennyiségben fordulnak elő a természetes rendszerekben.

### 2.2.1.2. A Cr(VI) jellemzése

A Cr(VI) elektronaffinitása nagy, erős oxidálószer, ezért csak oxidált formában (oxoanion) létezik, amely vízzeloldható tulajdonságú és a kémhatástól függően a (7) és (8) egyensúlyi folyamatok szerint disszociál (NIEBOER és JUSYS, 1988).



Az egyenletek savi disszociációs állandóiból következik, hogy  $\text{pH} < 1$  esetén a  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (erős sav),  $1 < \text{pH} < 6$  között a  $\text{HCrO}_4^-$  (gyenge sav),  $\text{pH} > 6$  esetén a  $\text{CrO}_4^{2-}$  az uralkodó forma (DELTOMBE et al., 1966).

A kromát-ionok viszonylag stabilak, a nagy pozitív standardpotenciál értéke miatt azonban savas közegben, elektrondonorok (pl.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ , szerves vegyületek oxidálható csoportjai) jelenlétében könnyen redukálódnak. Semleges és lúgos viszonyok között reakcióképességük csökken, amelyet a kis standardpotenciál érték is jelez.

### 2.2.2. A króm geokémiai tulajdonságai

A króm gyakorisága a Föld felső rétegeiben (atmoszférában, hidroszférában és a litosféra 15-20 km-es felső rétegében együtt) hozzávetőlegesen a nitrogénével azonos; 0,03%. GOLDSCHMIDT (1954) geokémiai osztályozása szerint a króm a litofil csoportba tartozik, amely más elemekkel együtt (pl. földfémek, szkandium, ittrium, ritkaföldfémek) a földfejlődés kezdeti szakaszában a köpeny és a kéreg oxidjaiba és szilikátjaiba kerültek. A króm oxidált állapotban jelenik meg, mivel elektródpotenciálja negatívabb (-0,774 V), mint a vasé (-0,429 V).

Az agyagásványok rácsában a  $\text{Cr}^{3+}$ -ion az oktaédes koordinációjú  $\text{Al}^{3+}$ - és  $\text{Fe}^{3+}$ -ionok helyettesítésére alkalmas (NRIAGU, 1988), mivel töltésük megegyezik, atom- és ionsugaruk, valamint az elektronegativitás és ionpotenciál értékeik közel azonosak (3. táblázat).

3. táblázat: Néhány elem atom- és ionjellemzői (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001)

Elem	Atomsugár [pm]	Ionsugár [pm] <sup>a</sup>	Elektronegativitás [kcal·g <sup>-1</sup> atom]	Ionpotenciál [Z/r] <sup>b</sup>
Al	143	54	1,5	56
Fe	126	64	1,8	47
Cr	130	69	1,6	43
Y	178	93	1,3	32
La	187	115	1,1	26
Ac	188	118	1,1	25

<sup>a</sup> 3+ töltésű ionokra vonatkozó értékek, <sup>b</sup> Z=töltés, r=ionsugár [nm]

Az ionpotenciál érték hasznos mutató, mivel a fémionok relatív oldhatóságát, talaj-víz rendszerben való mozgékonyágát jellemzi. BOHN et al. (1985) szerint a kis érték ( $Z/r < 30$ ) jó oldhatóságot és nagyfokú mozgékonyágot, míg a nagy érték ( $Z/r > 30$ ) rossz oldhatóságot, következésképpen immobilitást jelent az adott ionra nézve. Az alumínium, vas és króm kevésbé mozgékony fémek, a kőzetek mállása során felszabaduló ionjaik oxihidroxidok formájában csapódnak ki a talajban.

### 2.2.3. A króm talajkémiai tulajdonságai

A talajban lévő nehézfém-ionok többféle formában, különféle kötéssel fordulnak elő a talaj szilárd és folyékony fázisában, amelyek egymással dinamikus egyensúlyban vannak. A talajoldatban a fémionok szabad hidratált ionok formájában, ionasszociációkban, vízdoldható szerves és szervetlen komplexekben, illetve diszpergált kolloidokban létezhetnek. A szilárd fázisban csapadékként, a kolloidokon kicserélhető formában, vagy specifikusan adszorbeálva találhatóak, illetve a szilikátokban rácsalkotó ionokként fordulhatnak elő (FILEP, 1988).

#### 2.2.3.1. A Cr(III) ionforma

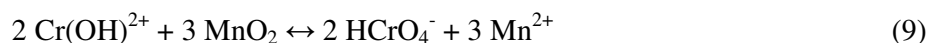
A talajokban lévő króm termodinamikailag stabilis formája a  $\text{Cr}^{3+}$ , amely a talajokra jellemző kémhatás- és redoxi-viszonyok között rosszul oldódó vegyületek formájában van jelen. LOSI et al. (1994) szerint gyengén savanyú, semleges és lúgos talajokban ( $5,5 < \text{pH} < 12$ ) a króm szinte teljes egészében  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  csapadékként válik ki, míg savanyú talajoknál ( $\text{pH} < 5,5$ ) a  $\text{Cr}^{3+}$  kationként jelenik meg, ezáltal a negatív töltésű agyagásványok felületén kicserélhető formában adszorbeálódik. A talajban lévő humuszanyagok negatív töltésű csoportjaihoz (pl. karboxil, hidroxil) és a szeszkvioxidok felületéhez kemisorpcióval kapcsolódik (BRÜMMER, 1986). Az adszorpció és a csapadékképződés következtében a króm immobilissá válik, ezért a talajoldatban mért koncentrációja rendkívül kicsi;  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001).

JAMES és BARTLETT (1983a) vizsgálatai szerint a talajhoz adott szerves vegyületek (pl. citromsav, DTPA, fulvósav) hatására vízdoldható Cr(III)-komplexek keletkeznek, amelyek a  $\text{Cr}^{3+}$ -iont a kritikus pH érték felett is képesek oldatban tartani. A 3-4 ligandumot tartalmazó kelát-komplexek  $5,5 < \text{pH} < 6,7$  között sem csapódtak ki.

A rosszul oldódó, nem mérgező Cr(III) jelenléte a talajban környezeti szempontból kockázatos, mivel bizonyos körülmények mellett mozgékony, toxikus Cr(VI)-formává oxidálódhat. BARTLETT és KIMBLE (1976a) korai munkájukban nem találtak bizonyítékot a talajban végbemenő oxidációra, a talajhoz adott Cr(III) mennyiségének, pH, mész-, foszfortartalmának változtatásával sem, valamint eltérő nedvességi-, levegőzöttségi állapot, idő, hőmérséklet paraméterek mellett sem. Később

megállapították, hogy a minta-előkészítés (szárítás, tárolás, visszanedvesítés) során a talajok felületi savassága emelkedett, a szerves anyagok oldhatósága és redukálóképessége növekedett, ezért a króm oxidációjához szükséges mangán-dioxidok redukálódtak, emiatt nem ment végbe a reakció (BARTLETT és JAMES, 1980; BARTLETT, 1981).

A  $\text{Cr}^{3+}$  oxidációját először BARTLETT és JAMES (1979) figyelte meg a talajhoz adott Cr(III)-sóknál, amely  $\text{MnO}_2$  jelenlétében, pH=5 esetén, aerob, friss és eredeti nedvességi állapotú talajmintáknál gyorsan játszódott le. A (9) egyenlet szerint végbemenő folyamatban először a  $\text{Cr}^{3+}$ -kationok a mangán-oxid felületének negatív töltésű részein adszorbeálódnak, majd a  $\text{Mn}^{4+}$  redukciója révén, a levegő oxigénje mellett oxidálódnak, végül a reakciótermékek deszorbeálódnak.



A reakcióban átalakult Cr(III) mennyisége a talajban hozzáférhető formában lévő  $\text{Mn}^{4+}$ -ionok koncentrációjával arányos. A reakcióban keletkező Cr(VI) mennyiségét a  $\text{H}^+$ -ionok szabályozzák, a pH emelkedésével mennyiségük csökken.

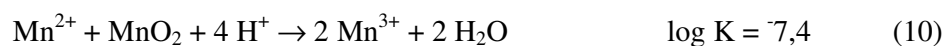
A talajban uralkodó pH- és redoxi körülmények mellett a  $\text{MnO}_2$  az egyetlen vegyület, amely képes a  $\text{Cr}^{3+}$ -ionokat oxidálni. A frissen képződött és amorf mangán-oxid felületén gyorsan megy végbe a reakció. A mangán-oxidoknak több mint harmincféle módosulatát írták le, amelyek közül a kikristályosodott, szabályos szerkezettel rendelkező  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (pirolúzit),  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (ramsdellit) változatokon lassú oxidációval, az átmeneti szerkezettel rendelkező  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  esetében gyorsabb reakcióval lehet számolni (EARY és RAI, 1987; FENDORF és ZASOSKI, 1992). Az egyensúlyi folyamat kezdetben nagy sebességgel indul, majd 20-60 perc múlva jelentősen lelassul.

FENDORF et al. (1992) szerint az oxidációt akadályozza a  $\text{MnO}_2$  felületének módosulása, amelyen egyaránt képesek megkötődni a reagáló partnerek és a képződött anyagok. A pH emelkedésével (pH > 5) a  $\text{MnO}_2$  felületét  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  csapadék vonja be, amely egyrészt csökkenti az átalakulandó  $\text{Cr}^{3+}$  mennyiségét, másrészt fizikailag gátolja a  $\text{Cr}^{3+}$ -ionok mangán-felülettel való érintkezését. A talajban lévő kationok (pl.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) szintén blokkolják az oxidációt, mivel a  $\text{Cr}^{3+}$ -ion helyett adszorbeálódnak, vagy hidroxid vegyületek formájában

kicsapódnak a mangán-oxidok felületén (AMACHER és BAKER, 1982; LOGANATHAN et al., 1977).

A kis molekulatömegű szerves savak (pl. citromsav, galluszsav) növelik a Cr(III) oldhatóságát és mobilitását, ezáltal növelik az oldatban lévő króm ionok mennyiségét és elősegítik az oxidációt. JAMES és BARTLETT (1983b) cikkében a szerves és szervetlen Cr<sup>3+</sup> oxidációját hasonlította össze. Megfigyeléseik szerint a stabilabb Cr(III)-citrát komplex átalakulása kisebb mértékben, hosszabb ideig ment végbe, míg a CrOH<sup>2+</sup>-hidroxokomplex esetében gyorsabb, rövid idő alatt lejátszódó reakciót tapasztaltak.

BARTLETT (1986a) a Cr(III) oxidációjának mechanizmusát vizsgálta, amelyben a Mn<sup>3+</sup>-ionok jelentős szerepét állapította meg. A (10) egyenlet szerinti reakcióban a Mn<sup>2+</sup>-ionok és a MnO<sub>2</sub> szinproporcionálódása során Mn<sup>3+</sup>-ionok jönnek létre, amelyek szerves ligandumokkal (pl. citrát, foszfát, pirofoszfát) stabil komplexet alkotnak.



A szervetlen Mn<sup>3+</sup>-ion könnyen oxidálná a Cr<sup>3+</sup>-ionokat, de a szerves kötésű Mn(III) forma erre nem képes. A talajban lévő mikroorganizmusok lebontása során keletkező Mn<sup>3+</sup>-ionok diszproporcionálódnak, ezáltal friss MnO<sub>2</sub> felületet biztosítanak a Cr<sup>3+</sup> oxidációjához.

A rizoszférába kerülő gyökérizzadmányok (pl. kálium-citrát) és a talaj mikroorganizmusai mobilizálják a talaj kationjait, ezáltal a Cr(III) oxidációja akár a gyökér felületén is végbemehet. Bizonyos körülmények között, a talajban élő fakultatív anaerob mikroorganizmusok katalizálják a Cr(III) oxidációját, mivel tevékenységük révén a redukálódott Mn<sup>2+</sup>-ionok a levegő oxigénjével frissen képződött Mn(IV)-oxidá alakulnak vissza (BARTLETT és JAMES, 1988).

### 2.2.3.2. A Cr(VI) ionforma

A Cr(VI) termodinamikailag viszonylag stabil és mobilis oxoanionok formájában található meg a talajban. LOSI et al. (1994a) szerint mennyiségük függ a talaj kémhatásától, szervesanyag-tartalmától, az anionoktól és az adszorpciós helyek számától. A Cr(VI)-ionok a gyengén savanyú, semleges és gyengén lúgos, kis szervesanyag-tartalmú, kis pufferkapacitású talajokban fordulnak elő, viselkedésüket meghatározza a kilúgozás, adszorpció, redukció és a növényi felvétel.

JAMES és BARTLETT (1983c) vizsgálták a Cr(VI) mozgását a talajban, amely a szorpciós stabilitástól függ. A protonált és deprotonált anionok nem képesek megkötődni a szintén negatív töltésű talajkolloidok felületén. A  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ionok a talajban lévő  $\text{SO}_4^{2-}$ - és  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ionokhoz hasonlóan, a Fe(III)- és Al(III)-oxidhidroxidokkal (pl. goethit  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) kétmagvú komplexet alkotnak. Ezen kívül specifikus adszorpcióval a  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ionokat képesek leszorítani a Fe(III)- és Al(III)-oxidok felületéről (RUSSEL, 1973; PARFITT, 1978). A  $\text{HCrO}_4^-$ -ion a  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -ionhoz hasonlóan szintén specifikus adszorpció révén, a -OH vagy -OH<sub>2</sub> ligandumok lecserélésével kötődik a hidratált oxid típusú felületekhez.

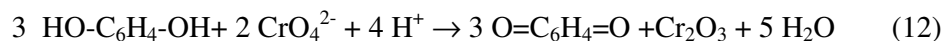
Az anionok kicserélhető formában történő adszorpciója a talajkolloidok változó töltésű helyein, savas közegben megy végbe. A talajban lévő vas-, alumínium- mangán-oxidok, hidroxidok és szerves kolloidok a talajra jellemző kémhatás mellett amfoter tulajdonságúak, ezért a felületükön kialakuló töltéseket és az ott lejátszódó adszorpciós folyamatokat elsősorban a kémhatás határozza meg (FILEP, 1988). A Cr(VI)-ionok adszorpciója függ a talaj ásványi összetételétől, a kolloid zérustöltés pontjának és a talaj pH-jának egymáshoz viszonyított értékétől, valamint a talajoldatban lévő ionok minőségétől és mennyiségétől (BENJAMIN és BLOOM, 1981; STOLLENVERK és GROVE, 1985).

A Cr(VI) redukcióját több kutató vizsgálta, amelyek szerint a reakció szerves anyagokkal,  $\text{Fe}^{2+}$ -ionokkal és szulfidokkal redukzív körülmények között, az alsóbb talajrétegekben megy végbe (BARTLETT és KIMBLE, 1976b; BLOOMFIELD és PRUDEN, 1980; EARY és RAI, 1987). A talaj szerves anyagaival való redukció során köztitermékként Cr(V)-ionok keletkeznek, amelyek néhány nap múlva alakulnak át Cr(III)-ionokká (BOYKO és GOODGAME, 1986). A szervesetlen elektrondonorokkal lejátszódó reakció sebessége kezdetben nagy, néhány perc elteltével azonban csökkenni kezd, egy nap múlva teljesen végbemegy (SCHROEDER és LEE, 1975). A gyors kezdet ellenére a folyamat lassúbb, mint a Cr(III) oxidációja.

BARTLETT és JAMES (1983b) kísérletükben a kémhatás és a hozzáadott komplexképző ligandum (pl. citromsav) szerepét elemezték a redukció során, amely szerint a nagyobb mésztartalmú talajoknál kevesebb Cr(VI) alakult át, viszont több vízoldható Cr(III)-komplex keletkezett.

FENDORF (1995) cikkében összefoglalja a  $\text{Fe}^{2+}$ -ionok Cr(VI) redukcióra gyakorolt hatását. Reduktív és közepesen redukáló körülmények mellett elsősorban a  $\text{Fe}^{2+}$ -ionok redukálják a Cr(VI)-ionokat a (11) egyenlet szerint, savanyú talajokban a  $\text{Fe}^{2+}$ -ionok és

a szerves anyagok azonos arányban felelősek az átalakulásért, oxidatív közegben – Fe<sup>2+</sup>-ionok hiányában – főként a szerves anyagok (pl. hidrokinon) vesznek részt a (12) egyenletben szereplő reakcióban.



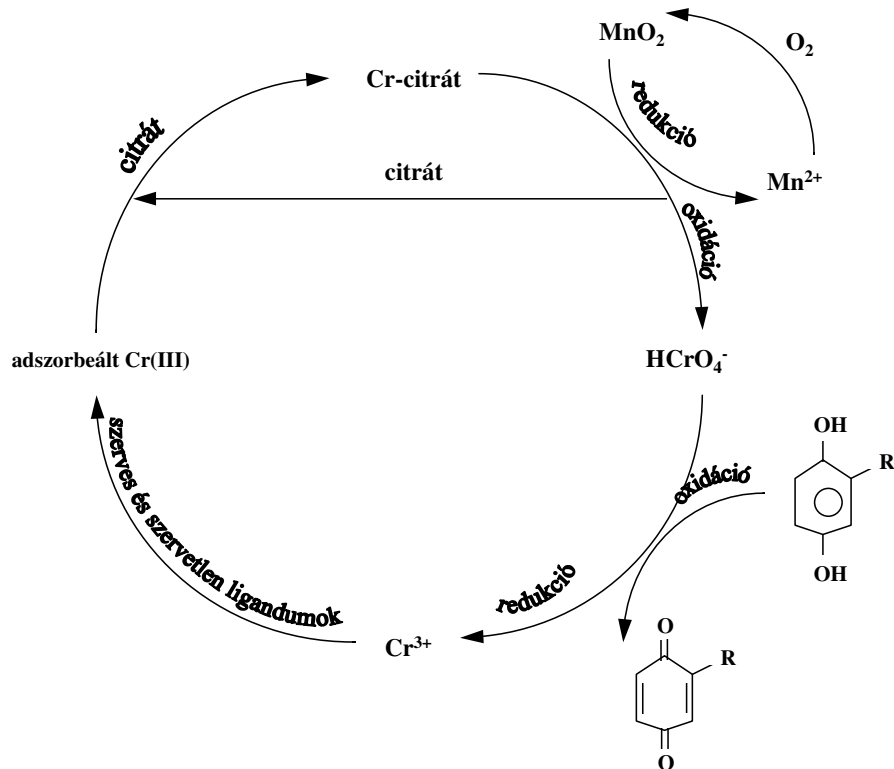
A folyamat nemcsak vizes fázisban, a hidratált Fe<sup>2+</sup>-ionokkal megy végbe, hanem a talajban lévő vas-szulfidok felületén is.

SASS és RAI (1989) szerint a Fe<sup>2+</sup>-ionok szerepe kettős, mivel nemcsak a redukcióban vesznek részt, hanem miután oxidálódtak, Cr<sub>x</sub>Fe<sub>(1-x)</sub>(OH)<sub>3</sub> összetételű csapadékot képeznek, ezáltal csökkentik a hidratált Cr(III) mennyiségét a talajban.

A Cr(VI) redukciója lejátszódhat közvetett és közvetlen mikrobiális tevékenységen keresztül is, amelyben az anaerob baktériumtörzsek (pl. *Pseudomonas* fajok) elegendő szénforrás mellett életfolyamataikhoz használják fel a Cr(VI)-iont, vagy H<sub>2</sub>S termeléssel segítik elő a reakciót (MARQUEZ, 1982; HORITSU et al., 1987). A Cr(VI)-toleráns baktériumtörzsek alkalmasak a talajokban és talajvizekben végbemenő bioredukcióhoz, amelynek hatékonyságát az oxigén- és szervesanyag-tartalom, valamint a bioaktív zónában eltöltött tartózkodási idő határozza meg (LOSI et al., 1994a; 1994b).

### 2.2.3.3. A talaj krómforgalma

A króm talajban való viselkedésének minél alaposabb és pontosabb megismerése hozzájárul az adott terület kockázatbecsléséhez, valamint lehetőséget nyújt olyan módszerek kidolgozásához, amelyek a szennyezett terület veszélyességét a minimálisra csökkentik. A króm sorsának nyomon követése nem egyszerű kérdés, mivel a talaj heterogén összetett rendszer, ahol a különböző fázisok közötti kölcsönhatások állandóan változnak. BARTLETT és JAMES (1988) a króm kutatásában szerzett tapasztalatok alapján a 3. ábrán foglalták össze annak körforgását a talajban.



3. ábra: A króm körforgása a talajban (BARTLETT és JAMES, 1988)

A talajokban – természetes körülmények között – a Cr(VI) a kevésbé stabilis forma. A  $\text{HCrO}_4^{2-}$ -ionok átmenetileg tartoznak a króm-ciklusba, mivel megjelenésük után lemosódnak a talajvízbe, adszorbeálódnak vagy kicsapódnak a talajkolloidok felületén, vagy pedig felveszik a talaj élő szervezetei. A Cr(VI) egy része a talajban lévő szerves vagy szervetlen elektrondonorok (pl.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) segítségével redukálódik Cr(III)-formává.

A keletkezett  $\text{Cr}^{3+}$ -ionok egyrészt kicsapódnak hidroxidként, vagy adszorbeálódnak a talajkolloidok adszorpciós komplexumának negatív töltésű helyein, másrészt különféle ligandumokkal komplex vegyületeket képeznek. A vízoldható ligandumok (mint a citrát) elszállítják a Cr(III)-iont a mangán-oxidok felületéhez, ahol az oxidáció során újra Cr(VI) keletkezik, ezáltal a ciklus kezdődik előlről.

#### 2.2.4. Talajok krómtartalmának meghatározása

A talajok elemtartalmának teljes mennyiségét körülményes meghatározni, a gyakorlatban csak becsüljük az összes készletet valamilyen kémiai módszerrel, leggyakrabban tömény savakkal kezelve a talajokat. Az elemek nagyobb része erősen

kötődhet a talajban (különböző ásványokban), az összes tartalom keveset árul el az elem felvehetőségéről és mobilitásáról (KÁDÁR, 1998).

A talajok krómtartalmának teljes készletét kémiai feltárással (pl. HF, KOH) vagy roncsolásmentes fizikai módszerekkel (röntgendiffrakció, röntgenfluoreszcencia) határozhatjuk meg. A tömény savakkal való extrakcióval (királyvíz, cc.  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) mért mennyiség nem egyezik meg az összes mennyiséggel. Méréstechnikai okok miatt a gyakorlatban a savoldható frakció meghatározása terjedt el, ezért ezt nevezzük az ún. „összes” mennyiségnek. A WEPAL-ISE (Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories-International Soil Analytical Exchange) nemzetközi köranalízisben rendszeresen vizsgált talajok különböző kémiai eljárásokkal meghatározott krómtartalmát hasonlítja össze a 4. táblázat.

4. táblázat: Különböző talajok összes és savoldható ún. „összes” krómtartalma (WEPAL-ISE Annual Report, 2000-2003)

Talaj jelölése	Talaj megnevezése	RT króm [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	AE króm [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	AF króm [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>c</sup>	NA króm [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>d</sup>
955	homokos talaj	66,0	47,3	37,0	19,9
964	agyagtalaj	96,3	50,3	49,5	28,5
965	agyag	83,1	46,6	46,2	25,5
981	homokos talaj	29,6	11,6	10,5	8,10
985	erdőtálat	59,0	23,6	27,0	10,0
987	agyagtalaj	49,9	22,0	15,6	14,5
990	folyóüledék	265	180	217	167
991	sziklás talaj	164	139	60,0	49,3
988	homokos talaj	47,1	28,9	30,1	8,73
999	nedves agyag	318	221	174	64,1
921	folyóüledék	131	77,9	75,2	62,8
930	nedves agyag	87,0	63,8	56,0	27,8
951	folyóüledék	90,9	41,3	30,8	27,4
952	agyag	115	78,0	79,7	49,5
956	homokos agyag	109	49,0	34,2	32,4
958	homokos talaj	57,0	37,9	33,8	15,7
961	agyag	79,0	24,2	19,2	15,1
962	homokos agyag	87,0	43,6	35,0	27,0
970	folyóüledék	260	161	174	139
986	homokos talaj	13,5	5,61	4,41	4,20
<b>Átlagos kioldási hatások</b>		<b>100%</b>	<b>56%</b>	<b>50%</b>	<b>32%</b>

<sup>a</sup> „real total analysis” (röntgenfluoreszcens módszerrel mért összes krómtartalom), <sup>b</sup> „acid extractable” (savoldható, ún. „összes” krómtartalom), <sup>c</sup> „after digestion with cc. $\text{HNO}_3 + \text{cc.HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ” (UNEP-UN/EC 91075A módszer szerint, a felsorolt tömény savakkal való feltárást után mért krómtartalom), <sup>d</sup> „after extraction with boiling 2 mol·l<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  1:10 W/V” (forró 2 mol·l<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$ -oldattal készített 1:10 tömegtérfogat arányú kivonatban mért krómtartalom)

A táblázat adataiból kitűnik, hogy a talajokból extrakciós eljárásokkal kivont krómtartalom messze nem a teljes mennyiséget jellemzi. A vizsgált talajok esetében a különböző saveleggyel kivont frakció több mint fele, a forró híg savoldattal extrahált frakció közel egyharmad mennyiségét teszi ki a teljes krómtartalomnak. A különböző talajok krómtartalmát csak ugyanazon módszerrel történő meghatározás után lehet összehasonlítani.

TACK és VERLOO (1993) a talajok lépésenkénti extrakciós módszereit foglalják össze, a több mint száz publikációt áttekintő cikkükben. Általában négy-öt frakciót különböztetnek meg; kicserélhető-, oxidokhoz kötött- (esetenként szétválasztják a mangán- és a vasoxidokhoz kötött frakciót) és szerves anyaghoz kötött mennyiség, valamint a maradék. A kicserélhető frakció meghatározásához vizes vagy híg sóoldatok ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , ammónium-acetát pufferek) használatosak. Az oxidokhoz kötött frakció kioldásához rendszerint különböző kémhatású ammónium- és nátrium-acetát vagy foszfát-puffereket használnak. A szervesanyaghoz kötött frakciót nátrium-hidroxidos extrakcióval vagy hidrogén-peroxidos roncsolással becsülik. A maradékot az összes krómtartalomhoz hasonló módon savas roncsolással határozzák meg.

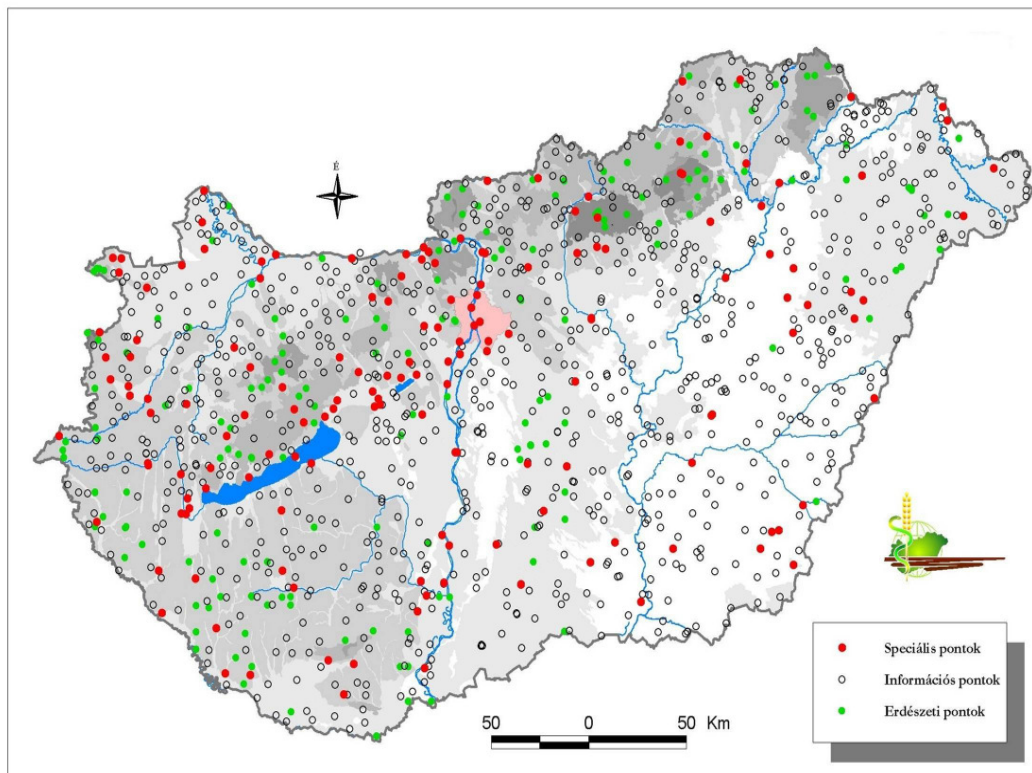
A roncsolással vagy extrahálással előkészített talajminták krómtartalmát lánggerjesztésű atomabszorpciós módszerrel (FAAS), induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométerrel (ICP-OES) vagy induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel (ICP-MS) mérik meg.

A Cr(III)- és Cr(VI)-ionformák mennyiségét a talajból szelektív detektálással, off-line, illetve on-line módszerekkel határozzák meg. A szelektív detektáláson alapuló eljárások közül legelterjedtebb a fotometriás meghatározás, amely a Cr(VI)-ion difenilkarbaziddal savas közegben képzett színes komplexének mérését jelenti a lúgos talajkivonatban (BARTLETT és JAMES, 1979). Az off-line módszereknél a Cr(VI)-ionok szelektív kioldásával (pl.  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  NaOH-oldattal) vagy kétlépes extrakcióval határozzák meg a talajok Cr(VI)-tartalmát. Az on-line módszerek alkalmazásánál a nem ionszelektív detektálási módszert összekapcsolják egy fizikai szétválasztó rendszerrel, ezáltal a két krómforma jelét időben eltolva lehet felfogni. A talajextraktumok Cr(VI)-tartalmának mérésére a hazai gyakorlatban elterjedt és szabványosított (MSZ 21470-50:1998 Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes- és az oldható toxikuselem, a nehézfém- és a króm(VI)-tartalom meghatározása) PROKISCH et. al. (1995) módszere, amely szerint a Cr(VI)-ionok visszatartása savasan aktivált  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -oszlopon történik.

### **2.2.5. A Talajvédelmi Információs Monitoring rendszer**

A Környezetvédelmi Információs és Monitoring rendszer első működő alrendszere a Talajvédelmi Információs és Monitoring rendszer (TIM), amely az egész ország területére kiterjed művelési ágak, tulajdonjog és egyéb korlátozások nélkül. A TIM célja elsősorban Magyarország talajkészletének minőségében bekövetkező változások regisztrálása és a talajállapot változásainak időbeli nyomon követése, a megfelelő szabályozás érdekében. A TIM program felügyeletét a Földművelésügyi és Vidékfejlesztési Minisztérium Növény- és Talajvédelmi Főosztálya gyakorolja, szakmai irányítását pedig a Magyar Tudományos Akadémia Talajtani- és Agrokémiai Kutató Intézete (MTA TAKI) bevonásával, szakértői bizottság látja el. A mintavételt a megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálatok (NTSZ) végzik, a laboratóriumi vizsgálatok a megyei szolgálatok akkreditált talajvédelmi laboratóriumaiban 1992 óta folyamatosan, előre meghatározott ütemterv szerint folynak.

Magyarország természetföldrajzi- (geológiai felépítés, domborzat, növényzet, meteorológiai körülmények) és talajviszonyai részletesen ismertek, ezért a mérőhálózat kialakítása során, a mérési pontok kijelölése a kisebb természetföldrajzi egységek jellemző területein történt. A kijelölésnél alapvető követelmény volt a reprezentativitás, azaz, hogy az adott mérési pont megfelelően jellemezze a természetföldrajzi egység talajviszonyait, ezzel lehetőséget teremtve a talajállapot jellemzésére és a bekövetkező változások nyomon követésére. E szempontok figyelembevételével 1236 pont került kijelölésre, amelynek eloszlását Magyarország területén a 4. ábra szemlélteti.



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

A TIM mérőhálózat az alábbi megfigyelési pont típusokat foglalja magában:

- országos törzshálózat (I jelölés), 865 pont
- speciális mérőhelyek (S jelölés), 188 pont
- erdészeti mérőpontok (E jelölés), 183 pont.

Az országos törzshálózat, úgynevezett információs pontjai a mezőgazdasági művelés alá eső területek talajállapotát jellemzik. A speciális mérőhelyek a veszélyeztetett, illetve már szennyezett területekről szolgáltatnak adatokat.

A különböző megyék területén lévő TIM mérőpontok talajmintáinak feldolgozása öt akkreditált laboratórium között oszlik meg. A Hajdú-Bihar megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat (HBM NTSZ) Talajvédelmi Laboratóriumában az északkeleti régiót reprezentáló talajminták vizsgálata folyik. A különböző megyékben lévő szelvények száma az 5. táblázatban található.

5. táblázat: TIM mérőpontok száma az Északkelet-, Kelet-Magyarországon lévő megyékben (HBM NTSZ Talajvédelmi Laboratóriumának adatai)

Megye	TIM pont száma [db]	Talajminta száma [db]
Borsod-Abaúj-Zemplén	100	397
Hajdú-Bihar	71	320
Heves	67	217
Szabolcs-Szatmár-Bereg	76	268
<b>Összesen</b>	<b>314</b>	<b>1202</b>

A mintavétel minden évben, azonos időben és azonos helyről történik, ezért még a szezonidinamikát mutató talajtulajdonságok eredményei is összevethetőek az évek során. A talajszelvények helyének bemérését GPS (Global Position System) készülékekkel végzik, majd a GPS koordinátákat számítógépes korrekcióval számították át földrajzi koordinátákra. Ezáltal egyrészt lehetőség van minden évben pontosan ugyanarról a helyről venni a mintát, másrészt pedig a keletkezett adatokat földrajzi információs rendszerben (Geological Information System-GIS) tárolni, feldolgozni, megjeleníteni.

### 2.3. Króm az élő szervezetekben

A mikroelemek élő szervezetekre gyakorolt hatását a múlt században kezdték el vizsgálni. Bizonyos elemek szerepe az anyagcsere folyamatokban kellően tisztázott, azonban a teljesebb kép kialakításához további kutatásokra van szükség. A króm akkor került az érdeklődés középpontjába, amikor MERTZ és SCHWARTZ (1957) felfedezték a Cr(III)-ionforma szerepét a szénhidrát-lebontásban, ezáltal nélkülözhetetlenségét az emberi és állati szervezetben. A növényi anyagcserében való szükségessége nem bizonyított, megfelelő krómadagolással biopozitív hatás figyelhető meg (PAIS, 1980). A Cr(VI)-ionformák az élő szervezetekre mérgezőek.

#### 2.3.1. Króm a növényekben

A növények anyagcseréjében résztvevő makro- és mikroelemek szerepe csak egyes elemek esetében ismert részleteiben. Ahhoz, hogy feltárjuk az egyes fémek élettani jelentőségét, meg kell vizsgálni a fém felvételi és szállítási mechanizmusát, a növényekben végbemenő enzimatikus reakcióit, koncentrációját és előfordulási formáit a növényben, a hiány- és toxicitás tüneteket, valamint az adott fémion többi ionnal való kölcsönhatásait (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001).

### 2.3.1.1. A króm növényélettani szerepe

A növényi tápelemek alapvetően három csoportba oszthatók (esszenciális-, kedvező hatású elemek, ballasztanyagok), további csoportosítás a mennyiségi előfordulásuk (makro- mikroelemek) és fiziológiai szerepük (organogén-, biogén elemek) alapján történhet (PETHŐ, 1993).

MERTZ (1969) megállapította, hogy a króm ( $\text{Cr}^{3+}$ ), mint mikroelem a növények egyes biokémiai és fiziológiai folyamataira stimulatív hatású, vagyis optimális koncentráció-tartományban a növekedést kedvezően befolyásolja, hiányában hiánytünetek nem lépnek fel, a növényi élet szempontjából nem tekinthető esszenciálisnak. A kedvező hatás általában nem specifikus, azaz más elemmel helyettesíthető, vagy más elem által okozott toxikus hatás kompenzálásában nyilvánul meg.

BOWEN (1979) szerint a növényekben előforduló króm szerves vegyületekhez (pl. fehérjék, aminosavak) kapcsolódhat, ezáltal az enzimatis folyamatokban vehet részt. Elsősorban a vastartalmú fehérjékben az üres  $\text{Fe}^{3+}$  kötőhelyeken található, ilyenek lehetnek a transzportfehérjék (fitosziderofor), amelyek a tápanyagok felvételét segítik elő.

CHATTERJEE és CHATTERJEE (2000) karfiol növényben vizsgálták a tápanyagok felvételét króm-, kobalt- és rézadagolás hatására, amely szerint a Cr(III) megakadályozza a fejlődéshez szükséges elemek (vas, mangán, réz, cink, foszfor, kén) gyökérből a hajtás részbe történő szállítását. A krómadagok hatására növekedett a vízpotenciál és a transzspiráció aránya, a diffúziós ellenállás csökkent, a növények relatív nedvességtartalma viszont nem változott.

BONET et al. (1991) kísérletükben a króm és a vas kölcsönhatását vizsgálták bab növényekben (*Phaseolus vulgaris* L.), amelyekben a kis koncentrációban ( $1 \mu\text{M}$ ) kijuttatott króm mennyisége termésnövekedést okozott, a vashiányos növényekben pedig csökkentette a klorózist. POSCHENRIEDER és VAZQUEZ (1991) hasonló kísérletben megállapították, hogy a felvett króm hatására a bab növényben nőtt a kloroplasztizok membránját stabilizáló poliaminok mennyisége és a fitohormonok szintje, ezáltal mérséklődtek a klorotikus tünetek.

A króm biokémiai és fiziológiai szerepe a növényekben nem teljesen ismert, feleslegben toxicitási tüneteket, termés-csökkenést okoz. A tápoldatban, talajoldatban

lévő króm a termesztett növényekre  $0,5-5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  koncentrációban, a talajban felvehető formában  $5-100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  mennyiségben válik mérgezővé (HOSSNER et al., 1998).

### 2.3.1.2. A króm felvétele és szállítása a növényekben

A növények a fejlődésükhöz szükséges tápanyagokat főként a természetközégből nyerik, ezért a mikroelemek biológiai felvehetőségét a talajban és talajoldatban különböző erőkkel kötött formák határozzák meg. A vízoldható ionok és szerves komplex vegyületek esetében gyors tápanyagfelvétel következik be, amelyek a gyökéren vagy a levélen keresztül jutnak a növényekbe (MENGEL és KIRKBY, 1978; WILD és JONES, 1988).

Számos tanulmány szerint a növények könnyebben felveszik a Cr(VI)-iont, mint a Cr(III)-ionokat, amelyet kizárólag a növényekben mért krómkoncentrációk és a toxicitási tünetek alapján állapítottak meg (HARA és SONODA, 1979; LEE et al., 1981; PETERSON és GIRLING, 1981; BARCELO et al., 1986). A fenti kísérletek közös problémája, hogy nem vették figyelembe a két forma eltérő adszorpciós és oldhatósági tulajdonságait semleges közegben. McGRATH (1982) zabnövények (*Avena sativa* L.) krómfelvételét tanulmányozta hidrokultúrában és megállapította, hogy a krómfelvétel nem specifikus, azonos körülmények között mindkét ionformát egyformán képesek felvenni a növények.

SKEFFINGTON et al. (1976), valamint SHEWRY és PETERSON (1974) árpa növénnyel (*Hordeum vulgare* L.) végzett kísérleteikben a króm ionformák felvételi mechanizmusát vizsgálták. Anyagcsere inhibitorok alkalmazásával kimutatták, hogy a Cr(VI) aktív, míg a Cr(III) passzív úton kerül be a növénybe. A hidratált ionok átjutása a hidrofób jellegű sejthártyán akadályozott, ezért a Cr(VI)-anionok koncentrációgradienssel ellentétes felhalmozódásához szükség van a sejt energiájára. A Cr(III)-kationok felvétele energiabefektetés nélkül, apoplazmás úton, diffúzió és ioncsere révén valósul meg. Ebből következik, hogy a növény folyamatosan képes lenne felhalmozni a Cr(III)-ionokat, amennyiben az a talajoldatban rendelkezésre áll.

Semleges közegben a vízoldható, kis méretű  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ionok toxikus hatásúak, mivel könnyen áthatolnak a sejtfalon és közvetlenül a sejtben fejtik ki károsító hatásukat (MORTVEDT és GIORDANO, 1975). A szervesen kötött  $\text{Cr}^{3+}$ -ionok kevésbé toxikusak, mivel nem képesek átjutni a sejtmembránon, még savas talajkémhatás esetén sem. A

szerves kötésű komplexek viszont bejutnak a sejtbe, már a fiziológias pH-értéknél is, így toxikussá válhatnak (BARTLETT és JAMES, 1988).

A gyökérváladékok (exudátumok, szerves savak, aminosavak) a rizoszférába kerülve megváltoztathatják a talajok ásványi részében nagyrészt oldhatatlan formában lévő fémek oldódási és kötési viszonyait, ezáltal módosíthatják a fémionok, köztük a króm oldhatóságát és növények általi felvehetőségét (SRIVASTAVA et al., 1999). A szerves- és aminosavak mellett egyes szintetikus komplexképző vegyületek (pl. DTPA, EDTA, EDDHA) szintén elősegítik a króm oldható formává alakulását, amely ezáltal nagyobb mennyiségben válik a növények számára felvehetővé (ATHALYE et al., 1995; CARY et al., 1977). A króm mobilizációja viszont nem volt megfigyelhető abban az esetben, ha a növények tápoldatába a Cr(III)-ionokat oxalát, tartarát, citrát vagy metioninhez kötött formában juttatták ki (CARY et al., 1977).

SKEFFINGTON et al. (1976) kísérletükben az árpa növény (*Hordeum vulgare L.*) hajtásában nagyobb  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  tartalmat mértek, mint az  $^{51}\text{Cr}^{3+}$  kijuttatás esetében, amely a kromát-ionok gyorsabb mozgását jelenti a xilémben. A Cr(III)-ionok transzlokációja a növényben kis mértékű, mivel a sejtfalhoz elektrosztatikusan kötve  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  csapadék vagy egyéb rosszul oldódó vegyületek formájában vannak jelen. A Cr(III)-ionok szállítása a növényekben kis molekulatömegű szerves anionokhoz kapcsolódva történik, a szövet- és a xilém nedvben Cr(III)-oxalátot mutattak ki (LYON et al., 1969a; 1969b).

MICERA és DESSI (1988) fokhagyma növényben (*Allium sativum L.*) tanulmányozták a különböző króm ionformák felvételét. A Cr(VI)-ionok bejutását követően a sejtekben redukció indul meg, amely a Cr(V) és Cr(IV) lépéseken keresztül alakul át Cr(III)-ionná. A folyamat nagyrészt már a gyökérben lejátsszódik, a föld feletti szervekben kisebb mértékben következik be.

A króm transzlokációja a növényen belül kismértékű, a gyökérben akár tízszer-százszor nagyobb krómkoncentráció mérhető, mint a föld feletti (hajtás, levél, szem) részekben (CARY et al., 1977; SRIVASTAVA, 1999). Kevés információ áll rendelkezésre arról, hogy a sejten belül hová kötődik a króm. WAGNER et al. (1995) szerint a nehézfémek (pl. Cd, Zn, Mn, Ni) általában a vakuólumban raktározódnak, feltehetően ez érvényes a krómra is.

### 2.3.1.3. Növények krómtartalma

A növények a talajból általában kevés krómot tudnak felvenni, ezért a termesztett növények krómtartalma kis érték; 0,01-0,1 mg·kg<sup>-1</sup> között változik. KABATA-PENDIAS és PENDIAS (2001) által közölt adatok alapján néhány élelmiszer- és takarmánynövény krómkoncentrációja a 6. táblázatban található.

6. táblázat: Néhány élelmiszer- és takarmánynövény krómtartalma (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001)

Növényfaj	Növényi szerv	Cr [mg·kg <sup>-1</sup> sz.a.]
Hajdina ( <i>Fagopyrum sagittatum</i> Gilib.)	mag	0,030
Őszi búza ( <i>Triticum aestivum</i> L.)	szem	0,014
Burgonya ( <i>Solanum tuberosum</i> L.)	gumó	0,021
Bab ( <i>Phaseolus</i> sp.)	hüvely	0,150
Hagyma ( <i>Allium cepa</i> L.)	gumó	0,021
Paradicsom ( <i>Lycopersicum esculentum</i> Mill.)	gyümölcs	0,074
Alma ( <i>Pyrus malus</i> L.)	gyümölcs	0,013
Narancs ( <i>Citrus sinensis</i> Osbeck)	gyümölcs	0,029
Lucerna ( <i>Medicago sativa</i> L.)	szár	0,10-0,91

A zöld növények krómban gazdagabbak, mint a szemtermések vagy a gyümölcsök. A takarmányok krómtartalma az átlagosnál nagyobb, általában 0,2-0,5 mg·kg<sup>-1</sup> közötti érték (SZABÓ et al., 1993). A Magyarországon termesztett őszi búza fajták szemterméseiben mért krómtartalom 0,11-0,12 mg·kg<sup>-1</sup> értékek között található (GYÓRI és PROKISCH, 1999).

A növényfajok jelentősen különböznek krómfelvételi kapacitásukban (GRUBINGER et al., 1994; SOANE és SAUNDER, 1959). Az átlagosnál nagyobb krómtartalmat a *Brassicaceae* (káposztafélék) családjába tartozó, kénkedvelő fajok esetében mérték, amely a szulfát szállításával lehet összefüggésben (KUMAR et al., 1995). A különböző zöldségek közül nagy krómtartalmat a karalábéban (18,6 mg·kg<sup>-1</sup>) és a brokkoliban (14,6 mg·kg<sup>-1</sup>) mérték, az adatok szórása szintén a *Brassicaceae* (káposztafélék) növényeknél adódott a legnagyobb. Kis krómérték és szórás jellemezte a *Solanaceae* (burgonyafélék) és *Fabaceae* (hüvelyesek) növényfajokat; a paradicsomban 1,68 mg·kg<sup>-1</sup>, a zöldbabban 1,04 mg·kg<sup>-1</sup> koncentráció fordult elő (KAMBUROVA és RANKOV, 1995).

Bizonyos szerpentin talajokon őshonos, vagy a meddőhányókon előforduló növényfajok a krómot nagyobb mennyiségben képesek felhalmozni. BAKER és

BROOKS (1989) adatai szerint, a Zimbabwe területéről származó *Dicoma niccolifera* esetében  $1500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a *Sutera fodina* növényben  $2400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  krómkoncentrációt mutattak ki. A kétszikűek között is találhatóak olyan növények, amelyekben  $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  értéknél nagyobb krómkoncentrációt mértek (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001). A fenti adatokat azonban fenntartásokkal kell kezelünk, valószínűleg talajszennyeződés vagy légköri kiülepedés következtében került króm a nem megfelelően előkészített növényekbe.

A nagyobb krómkoncentráció a jobb transzlokáció következménye, amely a vas- és foszforhiány esetében fokozottabban nyilvánul meg (BONET, 1991). A növények gyökerében és hajtásában mért krómtartalom pozitív korrelációt mutat a vas (CARY et al., 1977a) és a nikkellel (SHEWRY és PETERSON, 1976) mennyiségével. Azoknál a növényeknél, amelyekben a vas és a nikkellel nagyobb koncentrációban van jelen, feltehetően a króm is nagyobb értéket mutat, mivel a krómszállítás mechanizmusa a vas és nikkellel transzlokációjához hasonlóan megy végbe.

A nagy mennyiségű Cr(III)-at tartalmazó börgyári szennyvíziszapok trágyaként való alkalmazása során a talajok krómtartalma jelentősen növekszik, SYKES et. al. (1981) szerint az  $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  értékre megnövelt krómkoncentráció a talajban nem toxikus a növényekre és elhanyagolható hatással van azok krómfelvételére. Hasonló megállapításra jutott IZSÁKI és DEBRECZENI (1987), akik a börgyári szennyvíziszap trágyahatását vizsgálták kalászos gabonák esetében. A talajra kijuttatott börgyári szennyvíziszap nem segíti elő a króm transzlokációját a növényekben (LAKATOS et al., 2001; SHIVAS, 1980).

#### **2.3.1.4. A króm fitotoxikus hatásai**

A króm potenciálisan toxikus elem a növények számára,  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  száraz tömegre vonatkoztatott koncentrációnál jelentkeznek a mérgezési tünetek (MENGEL és KIRKBY, 1982). MUKHERJI és ROY (1978) megállapították, hogy a Cr(VI)-ionok a gyökérre közvetlen, a levelekre közvetett hatást fejtenek ki, gátolják a növényeket növekedésben. A krómra érzékeny növények esetében  $1-2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  szárazanyagra vonatkoztatott koncentráció akadályozza a növény fejlődését. A 7. táblázatban különböző növényfajokra vonatkozó fitotoxikus koncentráció tartományok találhatóak (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001).

7. táblázat: *Fitotoxikus krómkoncentrációk a növényekben (KABATA-PENDIAS és PENDIAS, 2001)*

Növényfaj (növényi szerv)	Cr [mg·kg <sup>-1</sup> szárazanyag]
Dohány (hajtás)	18-24
Kukorica (hajtás)	4-8
Árpa (levél)	10
Káposzta (levél)	2-7
Bab	1
Angolperje	1

A mérgezés kezdetben a levelek hervadásában és az új levelek klorózisában nyilvánul meg, amelyet feltehetően a vas és cink anyagcserében bekövetkező zavarok okoznak (TURNER és RUST, 1971). Krómfelesleg hatására a kukorica csöve megrövidül, a levelek a nyél mentén besodródznak és lilászöld színűvé válnak, amely az antocián fokozott képződésével függ össze.

A Cr(VI)-ion erős oxidálóképessége miatt károsítja a sejtmembránt. A Cr(III)-ion rossz oldhatósága miatt rendszerint nem okoz mérgezési tüneteket, nagy koncentrációban azonban a szerves komplex vegyületek toxicitási szimptomákat válthatnak ki. A Cr(VI) mérgezés kisebb koncentrációnál és hamarabb fordul elő, mint a Cr(III) esetében (CERVANTES et al., 2001).

Jelenleg a króm növényen belüli viselkedése és méregtelenítési mechanizmusa kevésbé ismert, ehhez alapvető fontosságú lenne tudni pontos helyét a sejtben. A toxikus mennyiségtől nagyobb koncentrációjú Cr(III)-komplex vegyületek megjelenése bizonyos növények levelében arra enged következtetni, hogy ezek a szerves sav komplexek csökkentik a króm citoplazmára kifejtett mérgező hatását (HOSSNER et al., 1998).

### 2.3.2. Króm az állati szervezetben

A króm biológiai jelentőségét, esszenciális jellegét először a szénhidrát-anyagcserében mutatták ki, ahol a glükóztolarenacia-faktor nevű (Cr(III)-dinikotinsav-glutationát) vegyületben a króm központi atomként szerepel (MERTZ és SCHWARTZ, 1957; MERTZ, 1969). A Cr(III)-dinikotinsav-glutationát komplexben a króm két piridin-karbonsav gyűrűt köt össze, amelyhez glutaminsav, glicin és cisztein kapcsolódik. A vegyület pontos szerkezeti felépítése nem ismert, GLAUSZKA et al. (1998) hét különböző konfigurációt vázol fel cikkében.

A króm a glükóz-anyagcserében játszik szerepet; a glükóztolarenia-faktor alkotóelemeként az inzulinnal együtt a vércukorszintet szabályozza (MERTZ, 1975). Ezen kívül a zsírok lebontásában, a fehérjék anyagcseréjében, a nukleinsavak szintézisében vesz részt, erősíti az immunrendszert, növeli az élettartamot (MERTZ, 1982; MERTZ, 1993). A króm a szervezetben befolyásolja a jóanyagcserét is, amely a pajzsmirigy szénhidrát- és zsíryanagcserére gyakorolt hatásán alapszik (PAIS, 1984).

A haszonállatok minimális krómbevitel 300-500  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  szárazanyag naponta, amely szerves kelát (pl. pikolinát) formájában hasznosul a legnagyobb arányban. A felszívódás gyors, ugyanakkor kismértékű és általában nem haladja meg a 2 %-os értéket. A felszívódott króm a vesében, májban, csontokban és a vérben jelenik meg. Kis dózisban adagolt Cr(III)-pikolinát a hízósertéseknél növelte az izomfejlődést, amellyel egyidejűleg csökkent a zsírszövet mennyisége (PAGE, 1993).

### **2.3.3. Króm az emberi szervezetben**

A Cr(III) az emberi táplálkozásban fiziológiai szerepet játszik, növeli az inzulin termelést és a glükóztűrést, megfelelő napi krómbevitel véd a szív- és érrendszeri betegségek ellen (McCARTY, 1993). Hatással van a zsíryanagcserére, Cr(III)-pikolinát adagolásával csökken a vészérum triglicerid szintje, nő az előnyös HDL-koleszterin és csökken az előnytelen LDL-koleszterin mennyisége (PRESS, 1990). A króm részt vesz a nukleinsavak szintézisében és anyagcseréjében, nagyobb mennyiségben a sejtmag fehérjéihez kötve fordul elő (BOREL és ANDERSON, 1984).

A króm átlagos napi felvétele nőknél 20-30  $\mu\text{g}\cdot\text{nap}^{-1}$ , férfiaknál 40-50  $\mu\text{g}\cdot\text{nap}^{-1}$  (ANDERSON et al., 1993). A javasolt napi krómbevitel 120  $\mu\text{g}\cdot\text{nap}^{-1}$  (DHHS, 1995), amely kiegyensúlyozott táplálkozás esetén fedezhető. A króm az élelmiszerekben általában kis koncentrációban fordul elő, kivételt képez a paraj, élesztő, tej, teljes kiőrlésű liszt, máj, tojás (SZABÓ et al., 1993).

A szükségesnél nagyobb krómkoncentráció mérgező hatású, a toxicitás mértéke az oxidációs állapottól függ. Az Amerikai Egyesült Államokban a Cr(III) vegyületek akut toxicitást okozó határértéke 1900-3300  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , míg a Cr(VI) formákra (nátrium-kromát) megállapított LD<sub>50</sub> érték 50-150  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (NIOSH, 1986). Az élő szervezetbe szájon át bekerülő Cr(VI)-ionformák tízszer-százszor mérgezőbbek, mint a Cr(III)-vegyületek. Az oldható és vízben nem oldható Cr(VI)-vegyületek citotoxikus hatása

százszor-ezerszer nagyobb a Cr(III)-vegyületeknél, amely az erős oxidálóképesség és a gyorsabb membrántranszport következtében fordul elő (KATZ és SALEM, 1993).

A Cr(VI) sejtkárosító, genotoxikus hatása a sejtbe való bejutás után jelentkezik, miközben Cr(III)-formává redukálódik és szabad gyökök keletkeznek. A redukció során megjelenő Cr(V)-ionok a NAD(P)H, FADH<sub>2</sub>, glutation és néhány pentózzal összekapcsolódnak, amelyek a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vegyületből •OH gyököket szabadítanak fel. A hidroxil gyökök közvetlenül a sejtmagban található DNS-láncban sérüléseket okoznak (BEYERSMANN, 1989; SHI és DALAL, 1990). Az élő szervezetekben lévő antioxidánsok – C-, B<sub>12</sub>-vitamin, P<sub>450</sub> enzim fehérje – elősegítik a kromát-ionok közvetlen redukcióját, ezáltal megakadályozzák a kromát indukálta lánctörést, a láncok keresztkötéseit, valamint a DNS-fehérje közötti összekapcsolódást (ALCEDO és WETTERHAHN, 1990; SUGIYAMA, 1992). A sejtekben keletkező Cr(III)-ionok a DNS-lánc foszfát csoportjait blokkolják, ezáltal befolyásolják a sejtosztódást, a genetikai információt és mutagenezist okoznak (COSTA, 1991; BRIDGEWATER, 1994). Ezen kívül a Cr(III)-ionok reakcióba léphetnek az enzimek karboxil- és szulfhidril-csoportjaival, amely jelentős változást okoz szerkezetükben és aktivitásukban (LEVIS és BIANCHI, 1982).

A Cr(VI) karcinogén hatását először Németországban mutatták ki, ahol több tüdőrákos megbetegedést észleltek a dikromát vegyületeket előállító munkások között (PFEIL, 1935; ALWENS és JONAS, 1938). A kromit érc feldolgozása során keletkező nátrium- és kalcium-kromát, nátrium- és kálium-bikromát, valamint Cr(VI)-oxid porok rákkeltő hatásúak, elsősorban a légzőszervekben indítanak rákos sejtburjánzásokat (BAETJER, 1950a; 1950b). A króm fémipari és vegyipari feldolgozásában résztvevő munkások jelentős karcinogén hatásnak vannak kitéve, amely elsősorban tüdő- és gyomorrák formájában jelentkezik (HAYES, 1980; STERN, 1983). NIOSH (1991) jelentése szerint a Cr(VI)-oxid, hidrogén-, lítium-, nátrium-, kálium-, rubídium-, cézium- és ammónium- mono- és dikromátok nem tekinthetők rákkeltő hatásúnak, ellenben az összes többi Cr(VI)-vegyület karcinogén.

A krómvegyületek, a nikkeltől után a második legismertebb kontakt bőrrallergének és a leggyakrabban érzékenységet kiváltó anyagok (CRONIN, 1980; POLAK, 1983). A Cr(VI) porok nagyobb mértékben indukálnak és váltanak ki érzékenységet, mint a Cr(III)-sók (SPRUIT és VAN NEER, 1966). Az allergiás bőrgyulladás jellemző tünetei bőrpír, duzzadás, pattanások és hólyagok megjelenése, száraz, hámló bőrfelszín (ADAMS, 1990).

### 3. Kísérleti anyag és módszer

#### 3.1. Felhasznált vegyszerek

A mintaelőkészítéshez és a méréshez használt ionmentesített vizet MILLIPORE típusú (MilliPore Ltd., Párizs, Franciaország) kétlépcsős víztisztító készülékkel állítottuk elő. A csapvízből az első lépcsőben egy fordított ozmózis elvén működő MILLIRO 5 PLUS típusú berendezés 10-15  $\mu\text{S}$  vezetőképességű vizet állít elő, amelyet a második lépcsőben egy ioncserés baktériumszűrővel felszerelt MILLI-Q RG típusú készülék tisztít tovább. Az így nyert víz gyakorlatilag baktérium- és sómentes, vezetőképessége 0,05  $\mu\text{S}$  (18 M $\Omega$ ), amely megfelel a víz öndisszociációjából származó ionok elméleti vezetőképességének.

A talaj- és növényminták összeelem-tartalmának roncsolásához a MERCK (E. Merck, Darmstadt, Németország) cég által előállított analitikailag legtisztább (alt.) minőségű tömény (cc.) HNO<sub>3</sub>-at (65%) és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ot (30%) használtunk. Az összeelem-tartalom mérésénél a kalibrálóoldatok készítéséhez MERCK gyártmányú, 1000 mg·l<sup>-1</sup> (2-3% HNO<sub>3</sub>-oldatban) koncentrációjú ICP multielemes standardoldatokat alkalmaztunk. A ritkaföldfém-tartalom meghatározásához SPECTRASCAN típusú (Teknolab A/S, Drøbak, Norvégia) 100 mg·l<sup>-1</sup> (2,5% HNO<sub>3</sub>-oldatban) koncentrációjú multielemes standardoldatok hígításával előállított kalibrálóoldat-sorozatot alkalmaztunk. A talajok oldható tápelem-tartalmának meghatározásánál a talajkivonatok készítéséhez REANAL (Acidum Kft., Budapest) és MERCK gyártmányú alt. minőségű szilárd vegyszerekből készítettünk talajextraháló oldatokat. A Cr(III)-vegyületek előállításához szükséges komplexképző ligandumokat (aszkorbinsav, citromsav, etiléndiamin-tetraecetsav, hisztidin, malonsav, nikotinsav, oxálsav, pikolinsav) FLUKA (Sigma Aldrich Kft, Budapest) gyártmányú szilárd vegyszerekből mértük be.

A talaj- és növényminták összeelem-tartalmának méréséhez alkalmazott referenciaminták a vizsgálólaboratórium nemzetközi körelemzésben (Wageningen Agricultural University Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen, Hollandia) való részvétele során, több évre visszamenően mért ISE 921 üledék-, illetve IPE 100 azonosító jellel ellátott fűminták, valamint a minőségirányítási rendszerben alkalmazott kontroll talajminták voltak.

### **3.2. A talaj- és növényminták elemtartalmának meghatározása**

A talajminták tömény  $\text{HNO}_3$  és  $\text{H}_2\text{O}_2$  eleggyel oldható összeselem-tartalmát,  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$ - és Lakanen-Erviö-féle kivonatainak krómtartalmát az MSZ 21470-50:1998 (Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes- és az oldható toxikus elem, a nehézfém- és a króm(VI)-tartalom meghatározása) szabvány szerint vizsgáltuk meg. A talajminták különböző híg pufferoldatokkal kioldható tápelem-tartalmának mérését az MSZ 20135:1999 (A talaj oldható tápelem-tartalmának meghatározása) szabványban előírtak szerint hajtottuk végre. A talajok ritkaföldfém-tartalmát szintén a tömény  $\text{HNO}_3$  és  $\text{H}_2\text{O}_2$  eleggyel roncsolt mintákból mértük. A növényminták összeselem-tartalmát a tömény  $\text{HNO}_3$  és  $\text{H}_2\text{O}_2$  eleggyel való roncsolás után az MSZ-08-1783-1-31:1983-1985 (Nagyteljesítményű műszersorok alkalmazása a növényvizsgálatokban. Növényi anyagok elemtartalmának mennyiségi meghatározása) szabványsorozat szerint határoztuk meg.

#### **3.2.1. A talaj- és növényminták előkészítése**

A talajokból feldolgozás előtt a mechanikai szennyezéseket és gyökérmaradványokat eltávolítottuk. A talajmintákat kivonatkészítés és roncsolás előtt légszáraz állapot eléréséig  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  hőmérsékleten, 14 órán keresztül (tömegállandóságig) szárítottuk. A megtisztított mintákat semleges örlőfelületű LILIPUT/1114 típusú (Labor MIM, Budapest) kalapácsos darálóval megdaráltuk, majd 2 mm lyukbőségű szitán átszitáltuk. A vizsgálatra előkészített mintákat szobahőmérsékleten tároltuk.

A tenyészedényes kísérletek végén a szárítás és roncsolás előtt, a növények gyökeréről és hajtásáról a talajt csapvízzel gondosan lemostuk, majd ionmentesített vízzel, háromszor váltva leöblítettük. A gyökér és a hajtás részek szétválasztása után meghatároztuk a szárazanyag-tartalmat ( $70 \pm 2^\circ\text{C}$ , 14 óra), a mintákat IKA MFC típusú (IKA Werken GmbH, Staufen, Németország) kalapácsos malommal 1 mm-nél kisebb átmérőjű részekre aprítottuk.

#### **3.2.2. A tömény $\text{HNO}_3$ és $\text{H}_2\text{O}_2$ eleggyel készített roncsolat**

Az előkészített talaj- és növénymintákból  $1,00 \pm 0,01 \text{ g}$  mennyiséget mértünk be nyomásálló, acélköpenyű, teflonbetétes feltáróedényekbe. Az előroncsolás során 5 ml cc.  $\text{HNO}_3$ -at (sűrűsége  $1,41 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ) adtunk a mintákhoz, majd szobahőmérsékleten

( $20\pm 2^\circ\text{C}$ ) tartottuk 12 órán keresztül. A főroncsolás előtt 2 ml cc.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot (30 m/m%) pipettáztunk a feltárodényekbe, majd 3 órán át  $110\pm 2^\circ\text{C}$  hőmérsékleten tartottuk a roncsolatokat. Az oldatokat lehűtöttük, ioncserélt vízzel feltöltöttük, MN 619 1/4 típusú (Macherey-Nagel GmbH, Düren, Németország) foszfátmentes, redős szűrőpapíron mérőlombikokba szűrtük és térfogatukat 50 ml-re egészítettük ki. Az összeselem- és ritkaföldfém-tartalom mérését ICP-OES készülékkel a 3.3.1. pont szerint végeztük el.

### **3.2.3. A $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{CaCl}_2$ -oldattal készített talajkivonat**

A légszáraz talajminták  $1,50\pm 0,01$  g mennyiségéhez szcintillációs edénybe 15 ml semleges kémhatású ( $\text{pH}=7,00\pm 0,05$ )  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  koncentrációjú  $\text{CaCl}_2$ -oldatot adtunk, majd STUART SCIENTIFIC S01 típusú (Stuart Scientific Co. Ltd, Redhill, Anglia) síkrázógéppel 2 órán keresztül rázattuk. Ezután a szuszpenziót MN 280 1/4 típusú (Macherey-Nagel GmbH, Düren, Németország) savval mosott, redős szűrőpapíron szűrtük. A kivonatok krómtartalmát ICP-OES készülékkel azonnal mértük, vagy a kivonatok a mérés megkezdéséig lefagyasztva ( $-20^\circ\text{C}$ -on) tároltuk.

### **3.2.4. A Lakanen-Erviö-féle talajkivonat**

A Lakanen-Erviö-féle kivonószer  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ammónium-acetát,  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ecetsav és  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  etilén-diamin-tetraecetsav oldatok  $4,65\pm 0,05$  pH értékre beállított elegye. A szcintillációs edényekbe az  $1,50\pm 0,01$  g mennyiségű légszáraz talajmintához 15 ml kivonószerrel adtunk, majd STUART SCIENTIFIC S01 típusú (Stuart Scientific Co. Ltd., Redhill, Anglia) síkrázógépen 1 órán keresztül rázattuk. A szuszpenziót MN 619G 1/4 típusú redős szűrőpapíron szűrtük, a szűrleteket az ICP-OES készülékkel történő krómtartalom mérésig hűtőszekrényben ( $5^\circ\text{C}$ -on) tartottuk.

## **3.3. A készülékek paraméterei**

Az előkészített talajminták összeselem-, ritkaföldfém- és oldható elemtartalmának, valamint a növényminták összeselem-tartalmának meghatározását induktív csatolású plazmaemissziós optikai emissziós spektrométereken (ICP-OES) hajtottuk végre. A Cr(III)-komplex vegyületek optikai tulajdonságait spektrofotométeren tanulmányoztuk.

### 3.3.1. ICP spektrométerek

A ritkaföldfém-tartalom méréséhez Perkin Elmer gyártmányú Optima 3300DV típusú (Perkin-Elmer Ltd., Wellesley, USA) típusú ICP-OES készüléket alkalmaztunk a Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrumának (DE ATC) Regionális Agrárműszerközpontjában. A készülék optikai rendszere Echelle-rendszerű, argon gázzal öblített, a hullámhossz tartomány 160-782 nm között van. A rádiófrekvenciás generátor 40 MHz-es, a kicsatolt teljesítmény 1300 W, kisebb mint 1 W visszavert teljesítménnyel üzemeltethető. A detektálás szilárdtest detektorral (SCD) biztosított, a plazmamegfigyelés axiális irányból történt. A porlasztó Meinhard Type A típusú koncentrikus porlasztó, amelyhez a minták perisztaltikus pumpa segítségével 1,0 ml·perc<sup>-1</sup> áramlási sebességű (fekete-fekete színű) pumpacsövön keresztül jutnak el. A plazmaéggő szétszedhető, háromcsövű kvarcéggő.

A ritkaföldfémek mérésére vonatkozó paramétereket a 8. táblázatban foglaltuk össze.

8. táblázat: A ritkaföldfémek mérésére alkalmazott hullámhosszak és kimutatási határok ICP-OES készülékkel (DE ATC Regionális Agrárműszerközpontjának adatai)

Elem	Hullámhossz [nm]	Kimutatási határ [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
Gd	342,247	50
Nd	406,109	10
Pr	390,844	10
Sc	361,383	10
Sm	359,260	50
Tb	350,917	2
Y	371,029	2
Yb	328,937	10

Az összeselem- és az oldható tápelemtartalom mérését Thermo Jarrell Ash Polyscan 61E (Thermo Jarrell Ash Corporation, Franklin, USA) típusú ICP-OES készüléken végeztük a HBM NTSZ Talajvédelmi Laboratóriumában. A készülék polikromátora vákuum-rendszerű, 22 beépített csatornát tartalmaz, Paschen-Runge elrendezésű. A mérhető hullámhossz tartomány 170-800 nm között van, a diffrakciós rács 1510 vonás·mm<sup>-1</sup> sűrűségű. Az optikai rendszer felbontóképessége 0,024 nm. A nem vákuumban lévő optikai utak argongáz-öblítésűek. A rádiófrekvenciás generátor 27,12 MHz-es, kvarcstabilizált, a kicsatolt teljesítmény 750-1750 W. A detektálás fotoelektron-sokszorozóval történik.

A króm mérését a polikromátorba beépített 267,716 nm-es vonalon végeztük, a kimutatási határ  $4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### 3.3.2. UV/VIS spektrofotométer

A frissen készített Cr(III)-komplexek teljes spektrumainak felvételét Spectronic Genesys 5 (Milton Roy Company, Rochester, USA) típusú spektrofotométeren végeztük. A készülék optikai rendszere osztott sugaras kétutas elrendezésű, a résszélesség 5 nm. A mérést 200-1100 nm hullámhossz tartományban végeztük  $300 \text{ nm}\cdot\text{perc}^{-1}$  pásztázási sebességgel. A küveták speciális optikai üvegből, 10 mm fényúttal készültek.

### 3.4. TIM mérőrendszerben elvégzett vizsgálatok

A vizsgálandó paraméterek egy része csak egyszer, az alapállapot felvételekor került meghatározásra (talajképző kőzet, talaj típusa, szelvény morfológiai leírása, GPS koordináták). Az egyes talajtulajdonságok időbeli változékonyságától függően a laboratóriumi vizsgálatokat évente, három- illetve hatévenként szükséges megismételni. Az országos törzshálózatban meghatározásra kerülő talajtulajdonságokat a 9. táblázat foglalja össze, amelyben csak a kísérletekhez felhasznált paraméterek szerepelnek.

9. táblázat: A TIM mérőprogram keretében végzett vizsgálatok (VÁRALLYAI, 1995)

Paraméter megnevezése	Szabvány száma	Induláskor	Évente	3 évente	6 évente
<b>Talajtani laboratóriumi vizsgálatok</b>					
Mechanikai összetétel	MSZ-08-0205:1978	+			
Arany-féle kötöttségi szám ( $K_A$ )	MSZ 21470-51:1983	+			
Szénsavas mésztartalom ( $\text{CaCO}_3$ )	MSZ-08-0206/2:1978	+	+		
pH ionmentesített vízben	MSZ-08-0206/2:1978	+	+		
pH $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl-oldatban	MSZ-08-0206/2:1978	+	+		
Összes vízdoldható sótartalom	MSZ-08-0206/2:1978	+	+		
Humusztartalom	MSZ-08-0452:1980	+		+	
Adszorpciós kapacitás (T-érték)	MSZ-08-0215:1978	+			+

Paraméter megnevezése	Szabvány száma	Induláskor	Évente	3 évente	6 évente
<b>Felvehető toxikuselem-tartalom vizsgálata</b>					
LE-kivonat (Al, As, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Zn)	MSZ 21470-50:1998	+		+	
<b>Összes toxikuselem-tartalom vizsgálata</b>					
cc.HNO <sub>3</sub> +cc.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> roncsolat (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Se, Zn)	MSZ 21470-50:1998	+			

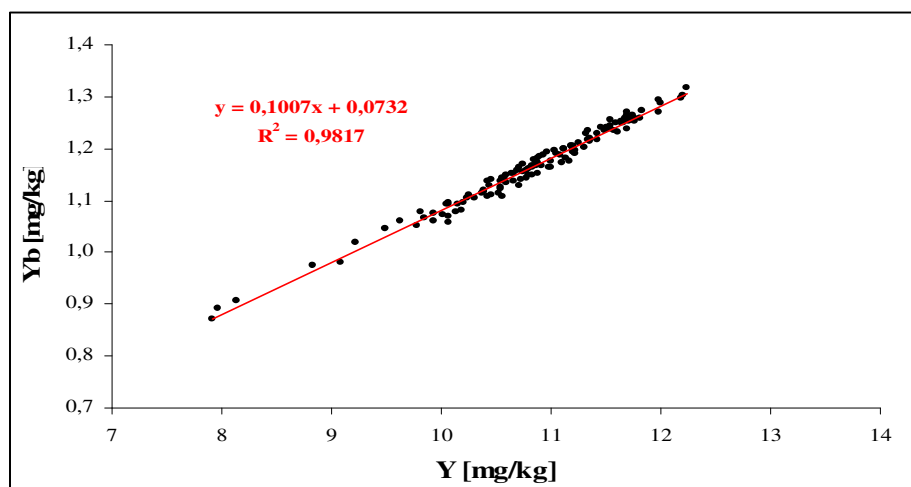
A TIM mérőprogram keretén belül, az 1998-ban vett északkeleti régió (4 megye) területéről (314 szelvény) származó minták (1202 db) mérési eredményeit elemeztük. Az összes krómkoncentrációkat összehasonlítottuk a talajok kémhatásával, agyag- és humusztartalmával. Összefüggéseket kerestünk a vizsgált talajok összes krómtartalma és a különböző talajképződési folyamatok, valamint az alapkőzet között. A Lakanen-Erviö módszerrel oldható króm mennyiségeket összehasonlítottuk a talajok kémhatásával, mész- és humusztartalmával, valamint néhány talajfizikai jellemzővel (Arany-féle kötöttségi szám, átlagos szemcseátmérő).

### 3.5. Talajok ritkaföldfém-tartalma és az ittrium normalizációs eljárás

A periódusos rendszer szkandium- és lantáncsoportjának elemeit ritkaföldfémeknek nevezik, mivel a természetben viszonylag kis koncentrációban fordulnak elő. A talajbeli előfordulásukat nézve azonban nem tekinthetők ritkának, mivel koncentrációjuk gyakran nagyobb, mint néhány mikro- (pl. Cu, Mo, B) és toxikus elem (pl. Cd, Pb, Hg, As) mennyisége.

Az MTA TAKI Nagyhörsöki Kísérleti Telepén 1991-ben beállított szabadföldi kispácellás kísérletben 13 különböző elemet (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Zn) négy terhelési szinten (0/30-90-270-810 mg·kg<sup>-1</sup> koncentrációkban) juttattak ki mészlepedékes csernozjom típusú talajra (KÁDÁR, 1995). Ugyanazokból a talajmintákból, az összeselem-tartalom mellett a ritkaföldfém koncentrációkat is meghatároztuk. Az elemek közötti korrelációt vizsgálva felfigyeltünk arra, hogy számos fém (pl. Cr, Al, Li, Sc, Y, Ni, Cd, Pb) és a lantanoidaelemek koncentrációja között

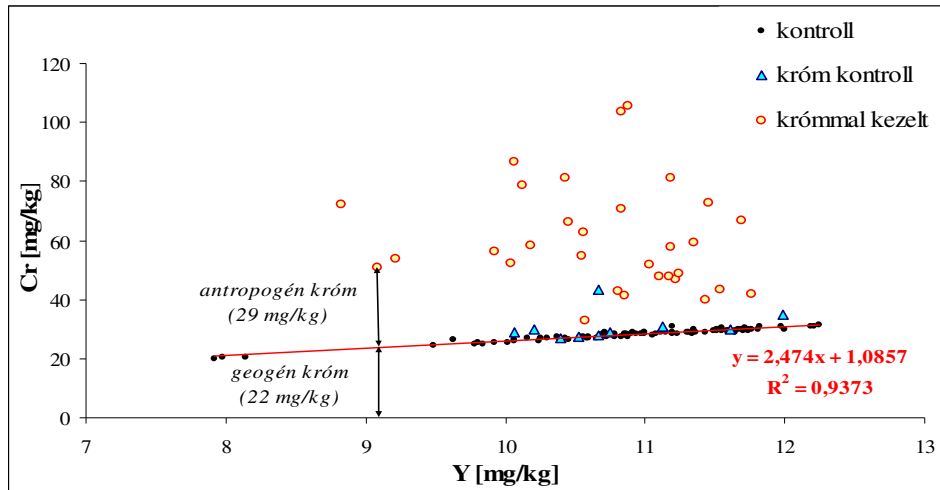
szoros korreláció jelenik meg a kontroll parcellákon. Az egyik legszebb példa erre az ittrium-itterbium közötti kapcsolat, amelyet az 5. ábra mutat be.



5. ábra: Ittrium-itterbium koncentrációk összehasonlítása (PROKISCH et al., 2001)

A jelenség magyarázatára szolgál, hogy talajban lévő króm, alumínium és ittrium nem ugyanabban az ásványban van benne, mobilizációjuk és mozgásuk azonban hasonló módon megy végbe. E három elem a talaj nehezen oldható frakciójában van jelen, mozgásuk vízszintes és függőleges irányban, a szilárd fázisban történik. A kristályrácsban elsődleges kémiai erővel kötöttek, ezért az adszorpcióval gyengébben kötött króm-, alumínium- és ittrium-ionok mennyisége elhanyagolható. A talajban megjelenő inhomogenitást az agyagszemcsék szerkezetében jelenlévő króm, alumínium és ittrium okozza.

A krómmal kezelt talajokon mért értékek viszont jelentősen eltértek a kontroll (krómmal nem kezelt) talajokon mért eredményektől. Az ittrium-króm értékeket ábrázolva a krómmal kezelt minták jól elkülönülnek a kontroll talajok ittrium-króm tartalmához illesztett egyenestől, amelyet a 6. ábra mutat be. A kontroll és a króm kontroll parcellák egyike sem kapott krómkezelést, viszont a króm kontroll parcellák térben közelebb voltak a krómmal kezelt területekhez.



6. ábra: Krómszennyezés kimutatása az ittrium normalizáció alkalmazásával (PROKISCH et al., 2001)

A krómmal kezelt minták krómtartalma két részből áll, egyrészt a talajban eredetileg jelenlévő (természetes eredetű), másrészt a szennyezés révén (mesterséges úton) bekerült krómból. A különböző eredetű króm mennyiségek elkülönítése az ittrium-króm egyenestől mért távolságok alapján történhet. Az ittrium normalizációs eljárás lényege, hogy az ittrium és a króm adott talajra érvényes korrelációs egyenesétől mért eltérést tekintjük a króm antropogén eredetű mennyiségének (PROKISCH et al., 2001).

A talajok összeselem- és ritkaföldfém-tartalmát meghatároztuk és az ittrium normalizációs módszert alkalmaztuk a TIM adatbázisban szereplő északkeleti régió (4 megye) rétegmintáira (1202 db), valamint az egész ország területéről származó talajok felső szintjeinek (1236 db) mintáira.

### 3.6. Cr(III)-komplexek előállítása és adszorpciós tulajdonságaik

A telítetlen d alhéjú átmeneti fémek (pl.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) elsősorban nitrogén- és oxigén-tartalmú csoportokkal, illetve ligandumokkal datív kötésű komplex vegyületeket képeznek. A kovalens jelleg a d elektronok számának emelkedésével nő (FILEP, 1988). A  $d^3$  konfigurációjú  $\text{Cr}^{3+}$ -ion elektrosztatikus fém-ligandum kötést tartalmazó komplexeket alkot, amelyekben hatos koordinációs számmal oktaéderes, tetragonális bipiramisos vagy síknégyzetes térszerkezet alakul ki. A Cr(III)-vegyületek vizes közegben végbemenő kicserélődési reakciói során nagy aktiválási energiájú átmeneti komplexek keletkeznek, ezért az átalakulás lassan (néhány óra vagy nap alatt) játszódik

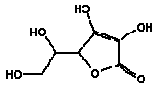
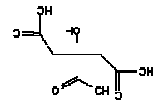
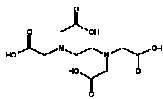
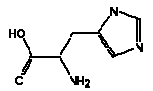
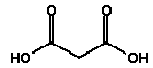
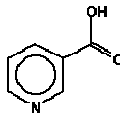
le. A Cr(III)-komplexek szobahőmérsékleten kinetikailag inert, termodinamikailag stabil vegyületek.


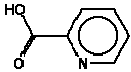
### 3.6.1. A vizsgált Cr(III)-komplexek és talajok jellemzése

A Cr<sup>3+</sup>-ion különböző szerves savakkal, aminosavakkal és szintetikus komplexképző vegyületekkel stabil komplexeket képez, amelyek megváltoztathatják a talajok ásványi részében nagyrészt oldhatatlan formában lévő króm oldódási-kötési viszonyait, ezáltal módosíthatják oldhatóságát és a talajoldat krómtartalmát. A komplexképző ligandumok elősegítik a króm oldható formájúvá alakulását a talajban, ezáltal nagyobb mennyiségű króm válik a növények számára felvehetővé.

A kísérletekben használt ligandumok szerkezeti képletét és fontosabb tulajdonságait a 10. táblázat foglalja össze.

10. táblázat: Komplexképző ligandumok tulajdonságai

Ligandum (rövidítés)	Szerkezeti képlet	Molekula- tömeg [g·mol <sup>-1</sup> ]	Oldhatóság 20°C-on [g·100 ml <sup>-1</sup> ]	pH [-]	Cr(III)- komplex színe
Aszkorbinsav (asz)		176,13	33 <sup>a</sup>	3 <sup>c</sup>	zöld
Citromsav (cit)		192,13	133	1,7 <sup>d</sup>	szürkés kék
Etilén- diamin- tetraecetsav (edte)		292,24	-	-	sötét lila
Hisztidin (his)		155,16	3,82	7,7 <sup>d</sup>	szürkés rózsaszín
Malonsav (mal)		104,06	7,35	-	világoskék
Nikotinsav (nik)		123,11	1,8 <sup>b</sup>	-	világoskék

Ligandum (rövidítés)	Szerkezeti képlet	Molekula- tömeg [g·mol <sup>-1</sup> ]	Oldhatóság 20°C-on [g·100 ml <sup>-1</sup> ]	pH [-]	Cr(III)- komplex színe
Oxálsav (oxa)		126,07	10,2	0,7 <sup>d</sup>	halvány lila
Pikolinsav (pik)		123,11	88,7	-	rózsaszín

<sup>a</sup> 24°C-ra vonatkozó adat, <sup>b</sup> 25°C-ra vonatkozó adat, <sup>c</sup> 50 g·l<sup>-1</sup> ionmentesített vízben 20°C-on, <sup>d</sup> 100 g·l<sup>-1</sup> ionmentesített vízben 20°C-on

A Cr(III)-komplexek előállításához a CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (sötétzöld színű) adott tömegéhez a ligandumokat (fehér színű) 1:3 sztöchiometriai aránynak megfelelő mennyiségben juttattuk ki STEARNS és AMSTRONG (1992) szerint. Az oldódás és a komplexképződés elősegítéséhez az oldatokat melegítettük, majd a reakció teljes lejátszódásához 2 percig forraltuk. A folyamatot intenzív színváltozás kísérte, mivel kezdetben minden oldat a Cr(III)-klorid sötétzöld színét viselte, később azonban lila, rózsaszín, kék, vagy a zöld más árnyalatává alakultak, amelyet a 7. ábrán követhetünk nyomon.

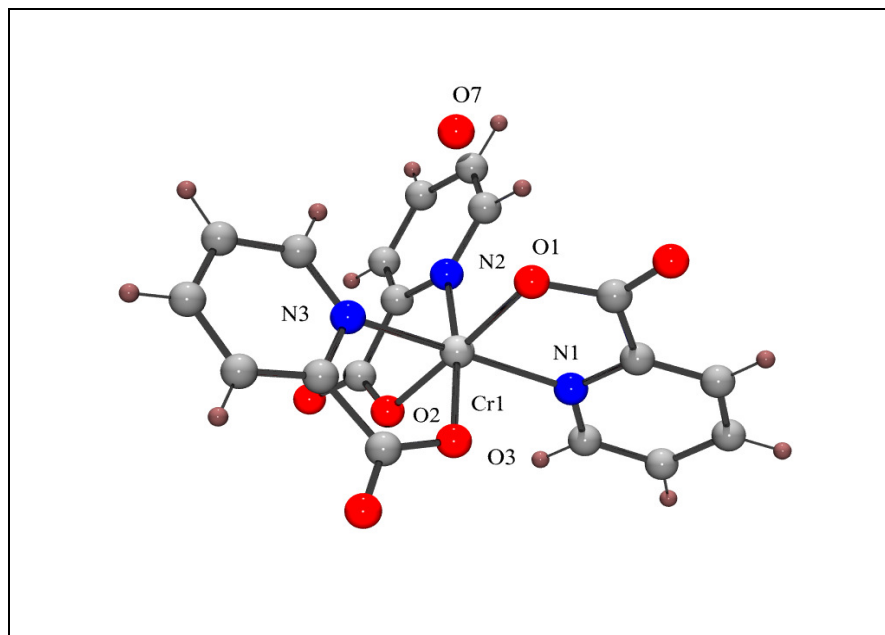


7. ábra: A különböző Cr(III)-komplexek képződését kísérő színváltozás

A bal oldali képen a CrCl<sub>3</sub>-hoz a ligandumokat az alábbi sorrendben adtuk: malonsav, nikotinsav, pikolinsav, citromsav, aszkorbinsav, hisztidin, etilén-diamin-tetraecetsav, oxálsav. A jobb oldali kép első sorában lévő komplexek Cr(III)-oxalát, Cr(III)-malonát, Cr(III)-hisztidinát, Cr(III)-nitrát, Cr(III)-nikotinát sorrendben állnak. A

jobb oldali kép hátsó sorában a Cr(III)-etilén-diamin-tetraacetát, Cr(III)-klorid, Cr(III)-citrát, Cr(III)-pikolinát, Cr(III)-aszorbát vegyületek találhatóak.

A különböző színű Cr(III)-komplexek azonosítását a színes oldatok fényelnyelése alapján végeztük 200-900 nm hullámhossz tartományban. A Cr(III)-pikolinát esetében sikerült egykristályt növesztetni, így meg lehetett határozni annak röntgendiffrakciós szerkezetét, amelyet a 8. ábra mutat be.



8. ábra: A Cr(III)-pikolinát röntgendiffrakciós szerkezete a Debreceni Egyetem Természettudományi Kar Fizikai Kémiai Tanszéke (2004) nyomán

A bepárolt vizes oldatból bordó prizma alakú, 0,4 x 0,3 x 0,25 mm méretű,  $C_{18}H_{12}CrN_3O_6 \cdot H_2O$  összegképletű,  $436,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  molekulatömegű kristályok váltak ki. A minta monoklin rendszerű, tércsoportja  $C2/c$ , az elemi cella rácsállandói  $a=30,216 \text{ \AA}$ ,  $b=8,528 \text{ \AA}$ ,  $c=13,931 \text{ \AA}$   $\beta=95,19$ , térfogata  $3575 \text{ \AA}^3$ , az elemi cellát alkotó bázisatomok száma 8, számított sűrűsége  $1,621 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Ezek alapján a minta trisz-pikolinato króm(III) monohidrát. A röntgendiffrakciós adatokat 293 K hőmérsékleten egy Enraf Nonius MACH3 diffraktométer segítségével gyűjtöttük, Mo  $K\alpha$  sugárzás  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ . Az ábrát az ORTEP és Pov-Ray programcsomagok felhasználásával készítettük. Az elemi cella leírása megegyezik STEARNS és AMSTRONG (1992) cikkében közölt adatokkal.

A Cr(III)-komplexek képződésének és adszorpciós tulajdonságainak vizsgálatához használt talajmintákat a HBM NTSZ talajtani szakértői bocsátották rendelkezésünkre, a kiválasztott talajok a Tiszántúl talajtípusainak jellegzetes képviselői. A kísérletekben alkalmazott talajok alapvető paramétereit és elemtartalmát a 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat: A Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermáinak tanulmányozásához használt talajminták alapadatai a HBM NTSZ (2000) mérései alapján

Talajtulajdonságok	Mértékegység	Humuszos homoktalaj	Típusos réti talaj	Kilúgzott csernozjom talaj	Réti szolonyec talaj
Származási hely		Debrecen-Nagyerdő	Görbeháza-Bagota	Debrecen-Látókép	Hortobágy
pH(KCl)	[-]	5,22	6,54	5,50	6,99
Leiszapolható rész	[m/m%]	6,48	56,9	47,1	50,6
Arany-féle kötöttségi szám	[K <sub>A</sub> ]	25	48	36	45
Vízoldható összes só	[m/m%]	<0,02	0,05	<0,02	0,06
Szénsavas mész	[m/m%]	<0,1	0,9	<0,1	<0,1
Humusz	[m/m%]	0,99	3,16	2,64	2,07
T-érték	[cmol <sub>c</sub> /kg]	17,8	40,4	27,2	31,5
Összes króm	[mg/kg]	4,48	29,2	29,1	23,1

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

A Cr(III)-komplexek közül a Cr(III)-pikolinát képződését vizsgáltuk először vizes oldatban, majd talajban. A vegyület inertsége miatt lassan képződik, ezért célunk volt a képződési sebesség megállapítása vizes oldatban, valamint kialakulásának vizsgálata a talajban.

Az első kísérletben az 1000 mg·l<sup>-1</sup> koncentrációjú oldathoz szükséges mennyiségű szilárd CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O-ot és pikolinsavat bemértük, ioncserélt vízben feloldottuk. Az oldat egyik részét szobahőmérsékleten (20±2°C) állni hagytuk, másik részét hűtőszekrényben (5±2°C) tároltuk. A komplexképződési reakció lejátszódását, amelyet színváltozás kísér, spektrofotométeren követtük nyomon, az oldatok 350-700 nm közötti hullámhossz tartományban való teljes spektrumának felvételével. A szobahőmérsékleten tartott mintáknál fényelnyelési görbét készítettünk az oldatkészítés napján (0. nap), majd a 3-7-10-14-17-28. napon, ekkorra az oldat színe zöldről rózsaszínűre változott és benne csapadék vált ki. A hűtőszekrényben lévő minták esetében mindez később következett be, ezért a 28. nap után további görbét vettünk fel a 39. és a 48. napon. A különböző

színű oldatok eltérő hullámhossznál mutatnak abszorpciós maximumot, amely lehetővé teszi minőségi és mennyiségi meghatározásukat vizes közegből.

A Cr(III)-pikolinát talajban történő képződését három különböző típusú talajban vizsgáltuk. A humuszos homok-, típusos réti- és a kilúgzott csernozjom talajokból  $2,00 \pm 0,01$  g mennyiségeket mértünk be, majd a szabadföldi vízkapacitásuk 75 %-ának megfelelő folyadékmennyiséggel nedvesítettük vissza, amely tartalmazta a talajra számított  $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Cr(III)-pikolinát képződéséhez szükséges  $\text{CrCl}_3$ - és pikolinsav oldatokat. Az előkészített talajmintákat szobahőmérsékleten ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), illetve hűtőszekrényben ( $5 \pm 2^\circ\text{C}$ ) tároltuk. A reakció kezdetétől számított 0-1-2-5-10. napon a talajokhoz 20 ml térfogatú  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  koncentrációjú  $\text{CaCl}_2$ -oldatot adtunk, 30 percig rázattuk, szűrtük, végül a mintákat a krómtartalom méréséig lefagyasztva ( $-20^\circ\text{C}$ -on) tároltuk.

### 3.6.3. Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermáinak meghatározása

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 az adszorpciós izotermákkal lehet jellemezni. A Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermái alapján a talajhoz adott, vagy a képződő szerves kötésű  $\text{Cr}^{3+}$ -ion viselkedését tanulmányozhatjuk, illetve az adszorbensként alkalmazott talajok adszorpciós tulajdonságait vizsgálhatjuk.

Az első kísérletben a Cr(III)-pikolinát adszorpciós izotermáját határoztuk meg négy eltérő talajtípuson (humuszos homok-, típusos réti-, kilúgzott csernozjom és réti szolonyec talajon), amelyhez talajonként tíz mérési pontot vettünk fel. A vizsgált komplexből  $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  koncentrációjú oldatból kiindulva, lépcsős hígítással különböző koncentrációjú oldatsorozatot készítettünk. A 15 ml térfogatú adott ( $102,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  kiindulási) koncentrációjú Cr(III)-pikolinát oldathoz minden talajtípusból  $6,00 \pm 0,01$  g légszáraz mintát mértünk hozzá. A szuszpenziókat 1 óráig rázattuk, majd szűrés után mértük az egyensúlyi oldatok krómtartalmát.

A második kísérletben hét különböző ligandummal (aszcorbinsav, citromsav, etiléndiamin-tetraecetsav, hisztidin, malonsav, nikotinsav, oxálsav) képzett Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermáit vizsgáltuk ugyanazon a talajtípuson (kilúgzott csernozjom talajon). A szerves ligandumok mellett a szervetlen  $\text{CrCl}_3$  és  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  vegyületek adszorpciós izotermái is felvételre kerültek. A talajkivonatok készítését és

mérését az első kísérlethez hasonló módon végeztük el azzal a különbséggel, hogy az egyes vegyületeknél 100 mg·l<sup>-1</sup> koncentrációjú frissen készített oldatokból indultunk ki.

A talaj által megkötött króm mennyiségét ( $q_e$  [mg·kg<sup>-1</sup>]) a kiindulási ( $C_0$  [mg·l<sup>-1</sup>]) és a mért egyensúlyi ( $C_e$  [mg·l<sup>-1</sup>]) koncentrációk ismeretében a (13) egyenlet alapján számítottuk ki, ahol  $V/m$  a hígítási arány, a kísérletekben 2,5.

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (13)$$

Az adszorpciós izotermák ( $C_e$ - $q_e$  görbék) matematikai leírására Langmuir-izotermát használtunk, amelynek linearizált alakjából határoztuk meg az adott talaj által maximálisan megköthető króm mennyiségét ( $Q$  [mg·kg<sup>-1</sup>]), valamint a konstans értékét ( $k_L$  [mg·l<sup>-1</sup>]). Az  $1/C_e$ - $1/q_e$  függvénypontokra illesztett egyenes egyenletét a (14) egyenlet tartalmazza.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{k_L}{Q} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q} \quad (14)$$

Az egyenletben szereplő meredekség és a tengelymetszet ismeretében számítottuk ki a kísérletben alkalmazott talajok maximális adszorpciós kapacitását, valamint a Langmuir-állandó értékét.

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

A Cr<sup>3+</sup>-ion biológiailag felvehető komplexei közé tartozik 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 talajba szervetlen (CrCl<sub>3</sub>) és szerves formában (Cr(III)-pikolinát) kijuttatott króm hatását tanulmányoztuk a króm akkumulációjára és transzlokációjára takarmányretekben. Megvizsgáltuk a talajba önmagában kijuttatott pikolinsav hatását a takarmányretek krómfelvételére. A második kísérletben a króm felvételét és transzlokációját Cr(III)-sóval mesterségesen szennyezett talaj, jelentős mennyiségű krómot tartalmazó bőrgyári szennyvízüledékkel kevert talaj, illetve

galvániszappal szennyezett talaj esetében tanulmányoztuk takarmányretek és egy japán salátanövény, a komatsuna jelzőnövények alkalmazásával. Mindkét növényfaj a káposztafélék (*Brassicaceae*) családjába tartozik, amelyre az átlagosnál intenzívebb ásványi anyagcsere és fémfelvétel jellemző.

A kísérletekben ugyanazt a talajt használtuk természetközegként (szennyezetlen alaptalaj), amely a Debreceni Egyetem pallagi kísérleti telepéről (Debrecen-Pallag) származott. A második kísérlethez a szennyezetlen alaptalaj mellett, egy galvániszappal szennyezett talajt is használtunk, amely egy kállósemjéni konyhakertből származott. A mintavétel a talajok felső (0-20 cm) rétegéből történt rétegfúróval. A két párhuzamos mintát 10x10 m-es területről vettük, a parcella átlós bejárásával, 10-10 rész minta összekeverésével. A börgyári szennyvízüledék egy kunszentmártoni börgyár szennyvízülepítőjéből származott, amelynek krómtartalma több nagyságrenddel nagyobb a talajokban előforduló mennyiségnél. A kísérletekben használt talajok és a börgyári szennyvízüledék alapparamétereit és cc. HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eleggyel kivont fémkoncentrációit a 12. táblázat tartalmazza.

*12. táblázat: A tenyészedényes kísérletekben alkalmazott talajok és börgyári szennyvízüledék alapadatai a HBM NTSZ Talajvédelmi Laboratóriumának (1999-2000) mérései alapján*

<b>Talajtulajdonságok</b>	<b>Mérték-egység</b>	<b>Humuszos homoktalaj</b>	<b>Barna erdőtalaj</b>	<b>Börgyári hulladék</b>
Származási hely		Debrecen-Pallag	Kállósemjén	Kunszentmárton
pH(KCl)	[-]	7,48	6,77	–
Leiszapolható rész	[m/m%]	13,18	26,60	–
Arany-féle kötöttségi szám	[K <sub>A</sub> ]	26	32	–
Vízoldható összes só	[m/m%]	<0,02	<0,02	–
Szénsavas mész	[m/m%]	2,2	0,7	–
Humusz	[m/m%]	0,96	2,12	–
T-érték	[cmol <sub>c</sub> /kg]	6,22	24,5	–
Összes kadmium	[mg/kg]	0,215	2,35	0,825
Összes króm	[mg/kg]	7,92	121	30400
Összes réz	[mg/kg]	60,6	38,4	102
Összes vas	[mg/kg]	9870	13500	15900
Összes mangán	[mg/kg]	277	516	<0,4
Összes molibdén	[mg/kg]	<1	<1	1,78
Összes nikkel	[mg/kg]	11,7	22,0	25,7
Összes cink	[mg/kg]	32,9	340	687

A tenyészedényes kísérletek megkezdése előtt a szükséges mennyiségű talajt, majd a kísérletek befejeztével a növényeket a 3.2.2. pontban leírtak szerint készítettük elő és dolgoztuk fel.

### **3.7.1. A tenyészedényes kísérlet beállítása a krómfelvétel vizsgálatára takarmányretek jelzőnövényvel**

Az első tenyészedényes kísérletben egy kontrollt és négy különböző kezelést állítottunk be, és egyféle jelzőnövényt használtunk. A természetközéggé használt, előkészített humuszos homoktalajt a szabadföldi vízkapacitás 75%-ának megfelelő vízmennyiséggel (270 ml) nedvesítettük vissza, majd homogenizáltuk.

Az 1-3. kezelésben azonos koncentrációkban adtunk Cr(III)-kloridot, Cr(III)-kloridot és pikolinsavat, valamint csak pikolinsavat a talajhoz. A kontrollként alkalmazott talajminta csupán ionmentesített vizet kapott. 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  $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  formájában. 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  $0,1-0,2-0,5-1-2-5-10-20-50-100-200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -os koncentráció-sorozatban. A kezeléseket háromszoros ismétlésben végeztük.

A talajok előkezelését követő napon, a teszt növények magját 1500 g talajt tartalmazó, 16 cm átmérőjű műanyag cserepekbe vetettük el. A kísérletben takarmányretek (*Raphanus sativus* L. convar. *oleiformis* Pers., cv. Leveles olajretek) növényt alkalmaztunk, amelyet 1999. szeptember-november között a Nyíregyházi Főiskola Táj- és Környezetgazdálkodási Tanszék fényszobájában neveltünk (9. ábra).



9. ábra: Az első tenyészedényes kísérletben nevelt növények (1999. november)

Vetés után két héttel kiritkítottuk az állományt, három jól fejlett és jó térállású csíranövényt hagyva minden cserépben. A kísérlet során az edényeket véletlenszerűen helyeztük el. A fényszobában a kísérlet időtartama alatt a megvilágítást (20 klux 10 órán keresztül naponta), a hőmérsékletet ( $23\pm 3^\circ\text{C}$ ), és a páratartalmat ( $\varphi=40-50\%$ ) BIONAIRE CR2 típusú (Bionaire Ltd., Quebec, Kanada) mozgatható párásítóberendezéssel szabályoztuk. A növényeket 3-4 naponta ionmentesített vízzel a konstans tömeg eléréséig (a talaj szabadföldi vízkapacitásának eléréséig) öntöttük. A talajokhoz tápanyagokat nem adtunk a kísérlet során. A kísérletet nyolc héttel a magok elvetése után bontottuk. A gyökerek és hajtások szárazanyag-tartalmának meghatározását és elemanalíziséhez szükséges előkészítést a 3.2.1. és 3.2.2. pontokban ismertetett módon végeztük.

Talajmintákat a kísérlet elején és végén minden tenyészedényből vettünk. A talajok és a növényi szövetek összes krómtartalmának meghatározásához cc.  $\text{HNO}_3$ +cc.  $\text{H}_2\text{O}_2$  eleggyel a 3.2.3. pont szerint készítettünk roncsolt mintákat. A talajok kémhatását ioncserélt vizes és  $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl-oldattal 1:2,5 tömeg/térfogat arányban készített szuszpenziókban mértük meg.

### 3.7.2. A tenyészedényes kísérlet beállítása a krómfelvétel vizsgálatára takarmányretek és komatsuna jelzőnövényekkel

A második tenyészedényes kísérletben két időbeli kezelést alkalmaztunk és kétféle jelzőnövényt használtunk. Az első kezelés során a különböző krómformákat juttattuk ki a talajokra, majd a második kezelésben, a tenyészidő közepén adtuk hozzá a pikolinsavat, illetve az etilén-diamin-tetraecetsavat (36. táblázat).

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 pallagi talajra. A szennyezetlen alaptalajt bőrgyári szennyvízüledékkel 2,5 m/m% mennyiségben kevertük össze. A talajokat a szabadföldi vízkapacitásuk 75%-ának megfelelő vízmennyiséggel nedvesítettük vissza. A galvániszappal szennyezett talajt az 1. kezelés során csak ionmentesített vízzel (kontroll) nedvesítettük. A kezeléseket ezúttal is háromszoros ismétlésben végeztük el.

A talajok előkezelését követő napon a magokat 1500 g talajt tartalmazó, 16 cm átmérőjű műanyag cserepekbe vetettük el. A kísérletben takarmányretek (*Raphanus sativus* L. convar. *oleiformis* Pers., cv. Leveles olajretek) és komatsuna (*Brassica campestris* L. subsp. *napus* f. et Thoms. var. komatsuna Makino, cv. Kuromaru) növényeket alkalmaztunk, amelyeket 2000. április-június között a Nyíregyházi Főiskola Táj- és Környezetgazdálkodási Tanszék fényszobájában neveltünk (10. ábra).



10. ábra: A második tenyészedényes kísérletben nevelt növények (2000. június)

A növénynevelés körülményei megegyeznek az első tenyészedényes kísérletnél leírtakkal (3.7.1. pont) azzal a különbséggel, hogy a talajokra hetente (összesen nyolc alkalommal)  $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  nitrogént juttattunk ki  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  formájában. Egyéb tápanyagot nem adtunk a talajokhoz a kísérlet során.

A 2. kezelés során a vetést követő negyedik héten a növények öntözővizéhez pikolinsavat, etilén-diamin-tetraecetsavat (EDTE), vagy Cr(III)-pikolinátot adtunk a 36. táblázatban bemutatott módon és koncentrációkban. Bizonyos kezeléseknél a kísérlet további négy hetében, hetente egy alkalommal (összesen egyszer vagy négyszer), a pikolinsavat  $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  vagy  $700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  koncentrációban alkalmaztuk.

Talajmintákat a kísérlet végén, minden tenyészedényből vettünk;  $0,5 \text{ cm}$  átmérőjű, rozsdamentes dugófúróval,  $10 \text{ leszúrásból}$ ,  $0\text{-}10 \text{ cm}$  mélységből. A talaj- és növényminták előkészítését és a növények szárazanyag-tartalmának meghatározását a 3.2.1. pont szerint végeztük el. A talajokból és a növényi szervekből az összes krómtartalmat a 3.2.2. pont szerint készített tömény  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  eleggyel való roncsolatokból mértük meg. A talajok könnyen oldható krómtartalmát  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$ -oldattal a 3.2.3. pont alapján készített kivonatokból, valamint a 3.2.4. pont szerint készített Lakanen-Erviö kivonatokból határoztuk meg.

A különböző kezelések hatását a növények krómfelvételére és transzlokációjára a koncentráció hányados és transzport index alapján hasonlítottuk össze, amelyeket ATHALYE et al. (1995) szerint határoztunk meg. A koncentráció hányadosokat (CR-concentration ratio) a növényi szervekben és a talajban mért króm mennyiségének százszorosaként, a transzport indexeket (TI-transport index) a hajtásban és az egész növényben mért króm mennyiségek hányadosának százszoros értékeként számítottuk ki.

### **3.8. 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.

## 4. Kísérleti eredmények és értékelésük

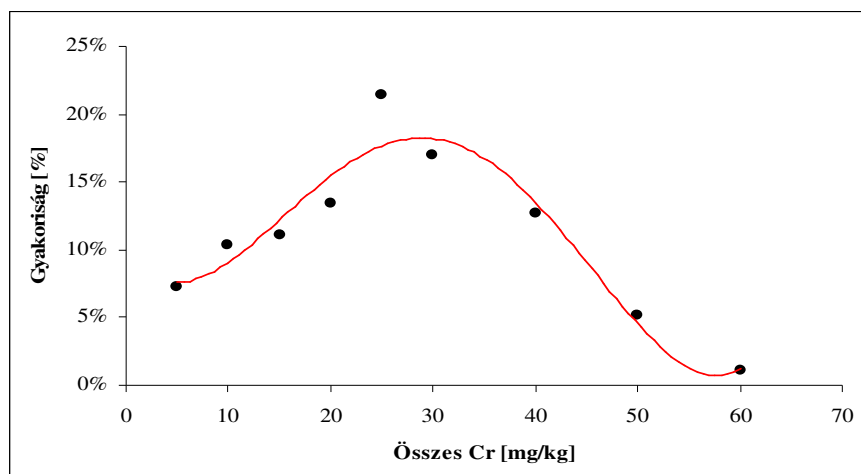
### 4.1. Magyarországi talajok krómtartalma

A hazánkban működő Talajvédelmi Információs és Monitoring (TIM) rendszer Magyarország talajainak állapotára jellemző adatokat folyamatosan gyűjti és tárolja, azokat feldolgozás után publikálja. Ehhez a munkához járultunk hozzá az északkeleti régióból származó talajok krómtartalmának elemzésével. Először megállapítottuk a krómtartalomra jellemző értékeket, majd sorra vettük azokat a paramétereket, amelyek befolyásolják, illetve befolyásolhatják a talajoldatban megjelenő, ezáltal a növények számára felvehető króm mennyiségét.

#### 4.1.1. Az összes krómtartalom általános jellemzése

A talajban eltérő oxidációs fokú és különbözően oldódó krómvegyületek fordulnak elő, amelyek a talaj kémiai viszonyaitól (redoxipotenciál, kémhatás) függően átalakulhatnak egymásba. A talajok összes króm készletének becslésére a tömény savelegyekkel való kezelés után mért koncentrációt tekintjük az összes krómtartalomnak, amely a Cr(III) és Cr(VI) formák együttes mennyiségét jelenti. A talajokban eredetileg jelenlévő króm 5-100 mg·kg<sup>-1</sup> között található, általában 30-40 mg·kg<sup>-1</sup> (KÁDÁR, 1991).

A tömény HNO<sub>3</sub> és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eleggyel oldható krómértékek elemzését a gyakoriság vizsgálatával kezdtük, amelyet a TIM pontok százalékában a 11. ábra mutat be.



11. ábra: Az összes krómtartalom megoszlása a mérési adatok százalékában (TIM, 1998)

Az ábrából kitűnik, hogy a krómtartalom  $5-50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  között található, a legtöbbször előforduló (>20%) mérési adatok a  $20-25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  tartományban vannak. A mérési eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy az általunk vizsgált területek krómtartalma a KÁDÁR (1995) eredményeihez képest kisebb.

Az összes krómtartalom vizsgálatát egyszerű statisztika készítésével folytattuk, amelyet megfigyelési pont típusonként végeztünk el. A mérési pontok típusát és számát, a tartományt, valamint a medián-, átlag- és szórásértékeket a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat: Az összes krómtartalom statisztikai elemzésének eredményei (TIM, 1998)

Megfigyelési pont típusa	Pontok száma [db]	Tartomány [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	Medián [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	Átlag [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	Szórás [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
Információs pontok (I)	881	3-61	21,6	22,0	10,8
Erdészeti pontok (E)	156	3-58	15,7	17,8	13,8
Speciális pontok (S) <sup>a</sup>	166	7-40	23,2	22,6	9,0
<b>Összesen</b>	<b>1202</b>	<b>3-61</b>	<b>21,5</b>	<b>21,7</b>	<b>11,1</b>

<sup>a</sup> A speciális pontok mellett, az eróziós és deflációs pontok mérési eredményeinek figyelembevételével.

A táblázat adataiból kitűnik, hogy a vizsgált pontok közel kétharmada mezőgazdasági területekről (I) eredt, az erdészeti (E) és speciális (S) mérőhelyekről közel azonos számú minta származott. Az összes krómtartalom mindhárom ponttípusnál viszonylag széles tartományban változik, az átlagértékeket tekintve viszont nincs jelentős eltérés a különböző típusú helyről származó talajminták krómkoncentrációja tekintetében. Az összes minta átlagától közel 20%-kal kisebb krómérték és egyben 24%-kal nagyobb szórásérték jellemzi az erdészeti területekről származó mintákat. A speciális, problematikus területek mintáinál, az összes minta átlagánál közel 5%-kal nagyobb krómkoncentráció és 19%-kal kisebb szórásérték mutatkozott.

A TIM vizsgálatok alapján olyan reprezentatív adatbázis jött létre, amely alapul szolgált a talajra vonatkozó határértékrendszer korszerűsítésében. A talajok krómtartalmának vonatkozásában, „A felszín alatti víz és a földtani közeg minőségi védelméhez szükséges határértékekről” szóló 10/2000.(VI.2.) KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet 2. számú mellékletében feltüntetett krómértékeket a 14. táblázat tartalmazza.

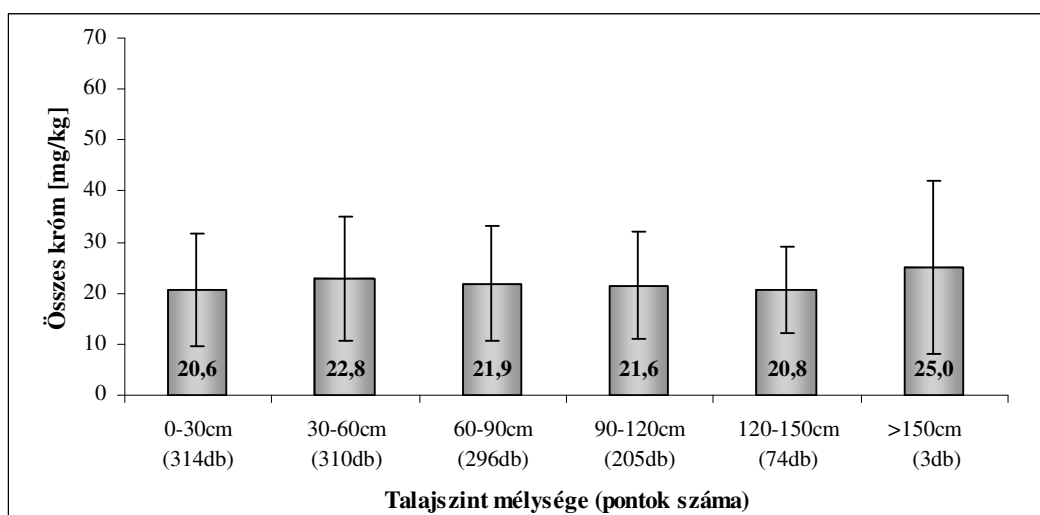
14. táblázat: A 10/2000.(VI.2.) KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet határértékei

Elem neve	A-háttérérték	B-szennyezettségi határ	C <sub>i</sub> -beavatkozási határ <sup>a</sup>
Króm(összes) [mg·kg <sup>-1</sup> ]	30	75	150–400–800
Króm(VI) [μg·kg <sup>-1</sup> ]	<1	1	2,5-5-10

<sup>a</sup> A terület érzékenységétől függően változó határértékek.

Az északkeleti régiót reprezentáló talajmintákban mért összes krómtartalom egyik esetben sem haladta meg a szennyezettségi (B) határértéket. A minták 80%-ában a háttérértéktől (A) kisebb krómkoncentráció jelentkezett. A mérési eredmények és a talajhasználat ismeretében megállapíthatjuk, hogy a vizsgált megyék talajainak krómtartalma jelentősen a határérték alatt van. A mezőgazdasági termelés alá vont és az azon kívül eső területek nem rendelkeznek toxikus, vagy toxikussá váló króm mennyiséggel. Az intézkedési szennyezettségi határértékek (C<sub>i</sub>) alkalmazását megszüntette „A felszín alatti vizek védelméről” szóló 219/2004. (VII.21.) Korm. rendelet, helyette a hatóságok által meghatározott kármentesítési célállapot határértéket (D) vezette be.

A vizsgált talajok krómtartalmának mélységbeli eloszlása, vagyis az egyes talajrétegekhez tartozó átlagos krómértékek ismeretében megállapíthatjuk az esetleges felhalmozódási szintet, illetve következtethetünk a talajképző folyamatokra. A felszíntől a talajképző kőzetig terjedő átlagos krómkoncentrációkat a különböző genetikai talajszintekben a 12. ábra mutatja be.



12. ábra: A különböző genetikai talajszintekben mért átlagos krómkoncentrációk (TIM, 1998)

Az altalajban nagyobb krómkoncentráció jelenik meg, mint a feltalajban, a talajképző kőzet közelében található a legnagyobb érték. A felszín alatti talajrétegek nagyobb krómtartalma a kilúgozás, az agyagosodás, agyagbemosódás és agyagszétésés folyamatok eredményeképpen fordulhat elő. A talajfelszínhez képest jellemzően 5-10%-kal megnövekedett krómtartalom az alsóbb rétegekben geokémiai eredetű, nem utal antropogén szennyezésre.

A talajképződés alapjául szolgáló kőzetek fizikai tulajdonságai és kémiai, ásványi összetétele nagymértékben befolyásolja a rajtuk kialakult talajok tulajdonságait. Ugyanazon kőzeten a különböző folyamatársulások hatására eltérő főtípusú, típusú talajok jöhetnek létre. Keletkezésük alapján megkülönböztetünk mélységi (magmatikus), üledékes (szediment) és átalakult (metamorf) kőzeteket (STEFANOVITS, 1999).

Hazánk északkeleti területeiről származó magmatikus kőzeteken létrejött talajok átlagos krómkoncentrációit, valamint a kialakult talajfőtípusokat a 15. táblázat tartalmazza.

15. táblázat: Magmatikus alapkőzeten kialakult talajok átlagos krómtartalma (TIM, 1998)

Alapkőzet	Pontok száma [db]	Talajfőtípus	Átlag [mg·kg <sup>-1</sup> ]
Bázikus (bazalttufa)	1	Közethatású talajok	25,1
Semleges vulkanikus (andezit, andezittufa)	10	Barna erdőtalajok	16,4
Savas vulkanikus (riolit, riolittufa)	7	Barna erdőtalajok	15,2
Savas vulkanikus (riolit, riolittufa)	4	Váztalajok	9,68

A magmatikus kőzetek ásványi összetétel tekintetében való megkülönböztetése a kovasavtartalom alapján történik. A növekvő kovasavtartalom hatására a kémhatás savanyodik. A kvarctartalom növekedése mellett növekszik a rétegrácsos szilikátok aránya, amelyekben a fémionok helyettesítése nagyobb mértékben mehet végbe, ezáltal növekedhet az alapkőzet krómtartalma. A savas kőzetek viszont jobban ellenállnak a mállásnak, ezért a rajtuk kialakult talajok krómtartalma is kisebb lesz. A táblázatból kitűnik, hogy ugyanazon savas alapkőzeten kialakult kétféle típusú talaj (barnaerdő-, váztalaj) krómtartalma jelentősen különbözik, amely az eltérő talajképződési folyamatok eredménye.

A vizsgált minták üledékes kőzeteken kialakult talajainak átlagos krómkoncentrációi a 16. táblázatban vannak feltüntetve. Az üledékes kőzetek közül a vulkáni tufák és a szerves eredetű üledékek nem szerepelnek, mivel mérési adat nem tartozott hozzájuk.

16. táblázat: Üledékes alapkőzeten kialakult talajok átlagos krómtartalma (TIM, 1998)

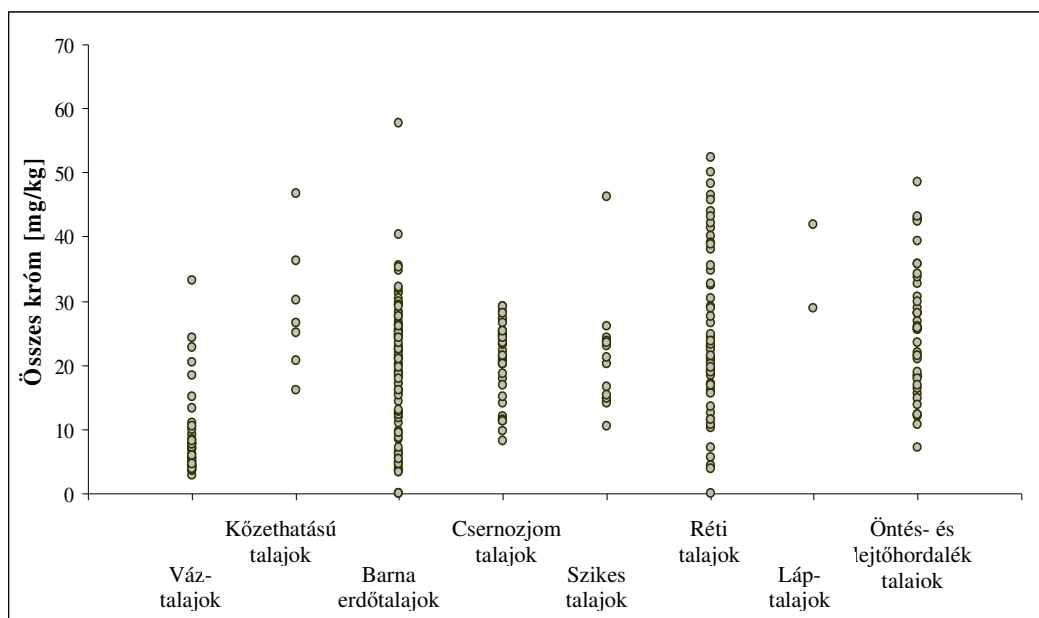
Alapkőzet	Pontok száma [db]	Részecskeátmérő	Átlag [mg·kg <sup>-1</sup> ]
<b>Törmelékes üledék</b>			
Durva üledék	5	>2 mm	13,3
Homokos üledék	117	2-0,02 mm	20,1
Agyagos üledék	144	<0,02 mm	23,4
<b>Oldatból kivált üledék</b>			
Mészke, márga	24		25,3

A törmelékes üledékek csoportosítása a felaprózódás mértéke szerint történt. A részecskeátmérő csökkenésével nő a fajlagos felület, ezáltal megnő a kolloidokon adszorbeálódó Cr(III)-ionok mennyisége. A nagyobb agyagtartalmú kőzeteken létrejött talajokban nagyobb krómkoncentráció jelent meg.

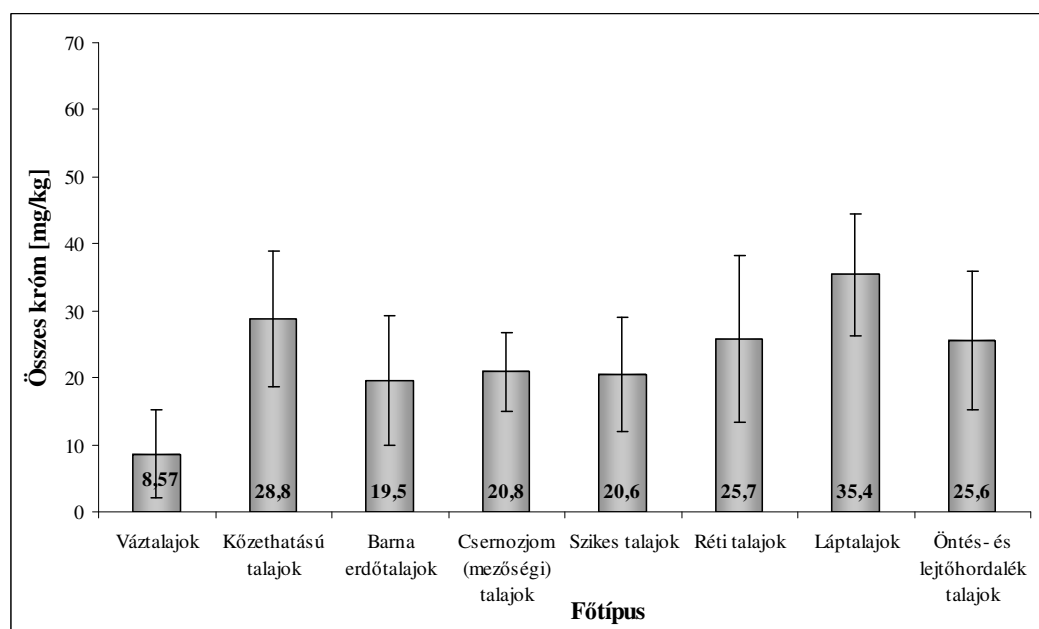
#### 4.1.2. Az összes krómtartalom jellemzése talajtípusonként

Magyarországon a rendkívül változatos talajképződési tényezők (alapkőzet, éghajlat, hidrológiai viszonyok, természetes növényzet, emberi tevékenység) és a különböző talajképződési folyamatok, folyamattársulások igen változatos talajtakarót hoztak létre (STEFANOVITS et al., 1999). A hazai talajok összes krómtartalmát a genetikai és talajföldrajzi osztályozási rendszer alapján megkülönböztetett főtypusok szerint vizsgáltuk meg.

A mintázott területek felső rétegeiből származó talajokban mért összes krómkoncentrációk talaj főtypusok szerinti eloszlását a 13. ábra, a különböző főtypusok krómtartalmának átlag- és szórásértékeit a 14. ábra mutatja be. Az ábrák segítenek a különböző főtypusba tartozó talajok krómra vonatkozó mérési eredményeinek összehasonlításában. Jól értékelhetők és összevethetők a krómkoncentrációk legkisebb, legnagyobb és átlagértékei, valamint az adatok szórása.



13. ábra: A talaj főtypusokban mért összes krómkoncentrációk (TIM, 1998)



14. ábra: A talaj főtypusok átlagos krómtartalma (TIM, 1998)

A váz-talajok képződését külső vagy belső tényezők egyaránt gátolják, a biológiai folyamatok hatása korlátozott. Az alapkőzet mállással szembeni ellenállása, a talajfelszín állandó, gyors változása és a kismértékű, részleges humusz-sodás következtében, a váz-talajok krómtartalma jellemzően a kis tartományban ( $3-13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) található, a főtypusok közül az átlagérték a legkisebbnek adódott.

A közethatású talajok képződése karbonátos és bázikus talajképző kőzeteken megy végbe, amelyet erőteljes humuszosodás, a szerves-ásványi kolloidok kialakulása, a szerves anyagok kalcium- vagy agyagásványok által való megkötése, kismértékű kilúgozás és semleges kémhatás jellemez. Ennek következtében a váztalajokhoz viszonyított átlagos krómkoncentráció nagyobb értéket mutat, az adatok ugyancsak a nagyobb tartományban (15-45 mg·kg<sup>-1</sup>) fordulnak elő.

A barna erdőtalajok fás növényzet alatt képződnek, amelyeknél az elhalt növényi részek talajfelszínen való nagymértékű felhalmozódása miatt különböző lebomlási fázisban lévő, főként savanyú humuszanyagok (pl. fulvósavak) jönnek létre. A nagymértékű kilúgozás és az intenzív mállás következtében megindul az agyagásványok képződése (agyagosodás), az agyagos részek lemosódása (agyagvándorlás) és az agyagásványok szétesése (podzolosodás). Az agyagtartalom növekedésével, a váztalajokhoz képest közel két és félszer nagyobb krómtartalom jelenik meg. A savanyú kémhatás következtében a barnaerdő talajok felső szintjében mért átlagos krómkoncentráció a közethatású talajokhoz képest másfélszer kisebb értéket mutat, a jellemző tartomány szintén kisebb (5-35 mg·kg<sup>-1</sup>) határok között található.

A csernozjom talajok leggyakrabban löszön jönnek létre, amelyet túlnyomórészt füves vegetáció borít. A kilúgozás és kémiai mállás mérsékelt, a mélyebb rétegekben sófelhalmozódás következik be és reduktív zóna alakul ki. A humuszosodás folyamatában huminsavak keletkeznek, amelyek Ca<sup>2+</sup>-ionokkal összekapcsolódva hozzájárulnak a vízálló, morzsalékos szerkezet kialakításához. A kismértékű agyagképződés következtében kedvező mechanikai összetételű (vályog, vagy vályogos textúrájú) talajok alakulnak ki. A barna erdőtalajokhoz képest a kémhatás és humusztartalom növekedése miatt 7%-kal nagyobb átlagos krómkoncentráció jelent meg, az értékek kisebb tartományban (10-30 mg·kg<sup>-1</sup>) változtak.

A szikes talajok képződésére jelentős hatással van a vízben oldható sók – főként a nátriumsók – mennyisége és minősége. A humuszosodás során keletkezett humuszsavak vízoldható nátrium-humátok formájában vannak jelen, amelyek a mélyebb rétegekbe lemosódnak. A kilúgozás és agyagbemosódás kismértékben megy végbe, a sófelhalmozódás a felszínen vagy a felszín alatt jelentkezik. A Na<sup>+</sup>-ionok túlsúlya miatt kedvezőtlen mechanikai és vízgazdálkodási tulajdonságok alakulnak ki. A vizsgált szikes talajok átlagos krómkoncentrációja és tartománya (10-30 mg·kg<sup>-1</sup>) közel azonos

értékű a csernozjom talajokéhoz, mivel a humusz-, az agyagtartalom, valamint a kémhatás paraméterek is hasonló értékeknek adódtak.

A réti talajok keletkezésében az időszakos felületi vízborítás játszik döntő szerepet. A levegőtlen körülmények között erőteljes humuszosodás és redukció megy végbe, amelynek eredményeképpen fekete színű, gyengébb minőségű,  $\text{Fe}^{2+}$ -ionokhoz kötött humuszsavak jelennek meg. A közeli talajvíz miatt a kilúgozás kismértékű, a túlnedvesedés hatására a kémiai mállás fokozottabb. A nagyobb agyag- és humusztartalom következtében a réti talajok átlagos krómkoncentrációja több mint 20%-kal nagyobb a csernozjom talajokéhoz képest. A talaj fő típusok közül, a réti talajok króm mennyisége mozog a legszélesebb határok között ( $10\text{-}50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

A láptalajok állandó vízborítás alatt képződnek, amelynek következményeként az elhalt vízi növényzet anaerob körülmények között bomlik el. A kismértékű humifikáció mellett a szerves anyag nagyobb része tőzeg formájában halmozódik fel. A nagy agyag- és humusztartalom miatt, a láptalajokban nagy átlagos krómkoncentráció jelentkezik.

Az öntés- és lejtőhordalék talajok kialakulásánál a biológiai tevékenység ugyanazon a felszínen, rövid ideig tart. Az időszakonként megisméltendő vízborítás, a különböző tulajdonságú hordalékanyagok lerakódása, a kismértékű, mélyebb rétegekben is végbemenő humuszosodás és a gyengén reduktív körülmények következtében, a váztalajokhoz képest háromszor nagyobb átlagos krómkoncentráció jelenik meg. Az öntés- és hordaléktalajokra jellemző krómtartalom ( $9\text{-}39 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) szintén háromszor nagyobb értéket mutat.

A különböző típusú talajok krómtartalmát alapvetően befolyásolja az agyagfrakció mennyisége és a humusztartalom, amelyet a kémhatás módosíthat. A talajtulajdonságok különböző fő típusú talajokra kifejtett hatását a 17. táblázat foglalja össze, amelyben a fő típusok növekvő átlagos krómkoncentráció szerint vannak feltüntetve. A hatás mértékét az összes talaj típusra kiszámolt korrelációs együtthatók alapján állapítottuk meg.

17. táblázat: A talaj főtípusok krómtartalmát kialakító főbb talajtulajdonságok és az összes króm koncentrációk közötti korrelációs együtthatók

Főtípus	Pontok száma [db]	Agyagtartalom	Humusztartalom	Kémhatás
Váztalajok	41	0,344	0,627	0,494
Barna erdőtalajok	106	0,714	0,525	0,372
Szikes talajok	15	0,650	-0,409	0,516
Csernozjom (mezősegi) talajok	43	0,698	0,432	0,425
Öntés- és lejtőhordalék talajok	41	0,659	0,565	-0,177
Réti talajok	59	0,848	0,373	-0,165
Közethatású talajok	7	-0,212	0,310	-0,947
Láptalajok	2	-	-	-
<b>Összesen</b>		<b>0,764</b>	<b>0,443</b>	<b>0,237</b>

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy 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 várhatóak.

A talajok szilárd fázisát alkotó különböző szilárd méretű szemcsék mennyisége és részaránya alapvetően meghatározza a talajok fizikai és fizikai-kémiai tulajdonságait. A talajok szemcseösszetétel (textúra) szerinti csoportosítása a homok-, iszap- és agyag-szemcsefrakciók százalékos aránya alapján történik (STEFANOVITS, 1999). A vizsgált területekről származó homok-, vályog- és agyagtalajok felső rétegeiben mért átlagos krómkoncentrációkat és agyagtartalmakat a 18. táblázat foglalja össze.

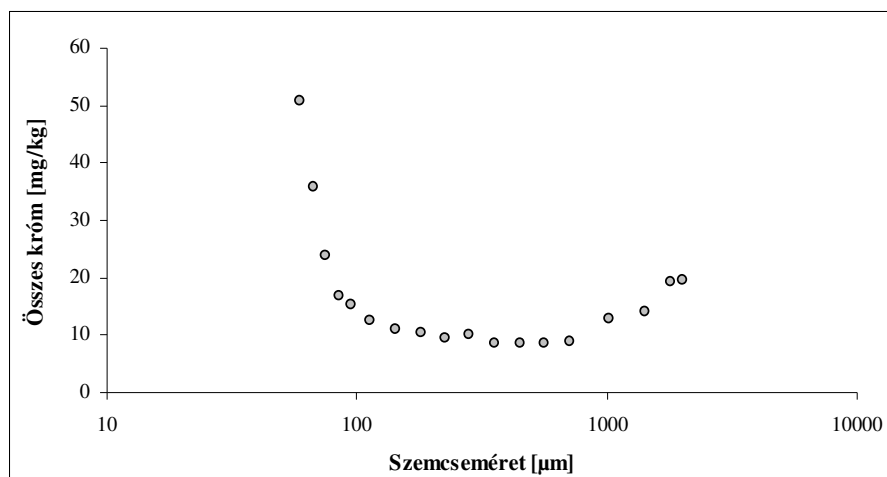
18. táblázat: Különböző textúrájú talajok átlagos krómtartalma (TIM, 1998)

Textúracsoport <sup>a</sup>	Pontok száma [db]	Agyagfrakció [m/m%]	Összes króm [mg·kg <sup>-1</sup> ]
Homoktalajok (K <sub>A</sub> =25-30)	94	10,7	9,53
Vályogtalajok (K <sub>A</sub> =38-42)	325	23,8	19,8
Agyagtalajok (K <sub>A</sub> =50-60)	315	39,4	27,8

<sup>a</sup> Arany-féle kötöttségi szám alapján

A táblázat adataiból kitűnik, hogy az agyagtartalom és a kötöttségi szám növekedésével növekszik az összes króm mennyisége. A vályog-, illetve az agyagtalajok esetében, a homoktalajokhoz viszonyított kétszer, illetve négyszer nagyobb agyagtartalomnál kétszer, illetve háromszor nagyobb krómtartalom jelenik meg.

A talajokban lévő króm a különböző szemcseméretű frakciókban eltérő mennyiségben van jelen, a kisebb méretű agyagfrakcióban nagyobb mennyiségben található. Egy homok textúrájú talaj száraz szitálással szétválasztott szemcsefrakcióiban mért összes krómkoncentrációkat a 15. ábra mutatja be.



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

Az ábrán jól látszik, hogy nagyobb krómkoncentráció a 100 µm-nél kisebb átmérőjű szemcséknél jelenik meg, míg a 100-1000 µm közötti frakcióban fordulnak elő a kisebb krómértékek. Az 1000 µm-nél nagyobb átmérőjű szemcséknél az előző frakciótól nagyobb krómtartalom mutatkozik.

#### 4.1.3. A felvehető krómtartalom általános jellemzése

A talajok felvehető és oldható toxikus elemtartalmának meghatározásához a nemzetközi gyakorlatban elterjedt, hazánkban is szabványosított Lakanen és Erviö módszere használatos, amely a könnyen mobilizálható és a növények által közvetlenül felvehető frakció mellett, a karbonátokhoz és a talaj szerves anyagaihoz kötött, valamint a felületen kicsapott elem mennyiségét adja meg (KÁDÁR, 1998).

A vizsgált területekről származó talajminták Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalmából (LE-króm) számított medián-, átlag-, szórástértéket, minimális és maximális koncentrációt a különböző megfigyelési pontok esetében a 19. táblázat foglalja össze.

19. táblázat: A Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalom statisztikai elemzésének eredményei (TIM, 1998)

Megfigyelési pont típusa	Pontok száma [db]	Tartomány [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Medián [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Átlag [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Szórás [mg·kg <sup>-1</sup> ]
Információs pontok (I)	881	0,05-0,78	0,09	0,13	0,11
Erdészeti pontok (E)	155	0,05-0,58	0,05	0,09	0,08
Speciális pontok (S) <sup>a</sup>	166	0,05-1,00	0,08	0,11	0,10
<b>Összesen</b>	<b>1202</b>	<b>0,05-1,00</b>	<b>0,08</b>	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>

<sup>a</sup> A speciális pontok mellett, az eróziós és deflációs pontok mérési eredményeinek figyelembevételével.

Az északkeleti megyék területéről származó talajokban a LE-króm mennyisége és szórása az átlaghoz közeli értéket mutatja mindhárom megfigyelési ponttípus esetében. Az adatokból látható, hogy a minimális és maximális krómkoncentrációk közötti különbség gyakran az egy, esetleg a két nagyságrendet is elérheti, hasonlóan a 4.1.1. pontban bemutatott összes krómtartalmakhoz. A talajok LE-króm tartalma az összes krómtartalomhoz viszonyítva két nagyságrenddel kisebb érték, annak 1%-át sem teszi ki. A legkisebb átlagos LE-króm koncentráció, szórásérték és tartomány az erdészeti mérőhelyeknél jelentkezik, amelyeknél az emberi beavatkozás csak kismértékben befolyásolta a talajképződést és a természetes életközösségeket. A mezőgazdasági művelés alatt álló talajok LE-króm mennyisége tájékoztatást nyújt a rajtuk termesztett élelmiszernövények krómterheléséről.

Magyarországon a jelenleg hatályos „A felszín alatti víz és a földtani közeg minőségi védelméhez szükséges határértékekről” szóló 10/2000.(VI.2.) KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet 2. számú mellékletében feltüntetett értékek az összes (cc. HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oldható) elemtartalomra vonatkoznak, különböző kivonószerekre megállapított mennyiségek nincsenek. KÁDÁR (1998) szerint a talajok szennyezettsége megítélhető a felvehető (Lakanen-Erviö módszerrel oldható) elemtartalom alapján, amelynek ideiglenes értékeit a 20. táblázat tartalmazza. A felvehető frakció határértékeinek ismeretében jobban becsülhetővé válik a tápláléklánc veszélyeztetettsége, illetve közvetetten jobban megítélhető a toxikus elemek mobilitása a talajban.

20. táblázat: Javasolt ideiglenes határérték a szántott réteg felvehető (Lakanen-Erviö oldható) krómtartalmára (KÁDÁR, 1998 nyomán)

Elem neve	A-háttérérték	B-szennyezettségi határ	C <sub>i</sub> -beavatkozási határ <sup>a</sup>
LE-króm [mg·kg <sup>-1</sup> ]	0,5	3	6–18–36

<sup>a</sup> A terület érzékenységétől függően változó határértékek.

A vizsgálati eredmények ismeretében megállapíthatjuk, hogy a talajok felső rétegeinek Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalma minden esetben a 20. táblázatban feltüntetett háttérérték alatt található. Ettől nagyobb koncentráció néhány esetben a talajok mélyebben fekvő rétegeiben jelent meg, amelyet nagy pH- (pH>8) és mésztartalom ( $\text{CaCO}_3 > 10\%$ ) kísért. Amennyiben a talajban mért összes króm mennyisége határérték alatt, de a LE-króm határérték felett adódik, feltétlenül javasolt a Cr(VI) meghatározása. A Cr(VI)-ionok és a Cr(VI)-ionok 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 Cr(VI) szennyezésre utal, még ha redukálódott is a Cr(VI) mennyisége.

A TIM talajminták Lakanen-Erviö kivonatban mért krómtartalmának néhány talajtulajdonságtól való függését a korrelációs együtthatók alapján vizsgáltuk meg, amelynek eredményét a 21-22. táblázat tartalmazza.

21. táblázat: A Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalom korrelációs együtthatói néhány talajkémiai paraméterre (TIM, 1998)

	Pontok száma [db]	Összes króm	pH-H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub>	Humusz
LE-króm (összes minta)	1202	0,102	0,424	0,738	-0,004
LE-króm (pH<6,8)	482	0,388	-0,192	0	0,201
LE-króm (pH=6,8-7,2)	162	0,460	-0,026	0,095	0,259
LE-króm (pH>7,2)	558	-0,038	0,465	0,748	-0,084

A 21. táblázat adataiból kitűnik, hogy a Lakanen-Erviö módszerrel oldható króm és az összes krómtartalom, valamint a humusztartalom között számottevő összefüggés nincs. A LE-króm elsősorban a mésztartalomtól függ, kisebb mértékben pedig a kémhatástól. A korrelációs együttható értéke a kémhatás és mésztartalom növekedésével növekszik, szorosabb összefüggés a gyengén lúgos és lúgos kémhatású talajoknál jelentkezik.

22. táblázat: A Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalom korrelációs együtthatói néhány talajfizikai paraméterre (TIM, 1998)

	Pontok száma [db]	K <sub>A</sub> <sup>a</sup>	Homok (d>0,2 mm) <sup>b</sup>	Iszap (d=0,2-0,002 mm) <sup>b</sup>	Agyag (d<0,002 mm) <sup>b</sup>
LE-króm (összes minta)	1202	0,201	-0,287	0,373	0,177
LE-króm (K <sub>A</sub> =25-30)	94	0,255	-0,117	0,073	0,086
LE-króm (K <sub>A</sub> =38-42)	325	-0,029	0,034	0,154	-0,149
LE-króm (K <sub>A</sub> =50-60)	315	-0,004	0,075	0,159	-0,176

<sup>a</sup> Arany-féle kötöttségi szám, <sup>b</sup> átlagos szemcseátmérő

A 22. táblázat adatai alapján látható, hogy a Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalom a kötöttséggel valamint a talajok agyag-, iszap- és homokfrakciójával nem mutat összefüggést, amelyek alátámasztják MOLNÁROS és GRÁCZOL (2000) eredményeit.

#### **4.2. Magyarországi talajok ritkaföldfém-tartalma és a normalizációs eljárások alkalmazása**

A talajok ritkaföldfém koncentrációjáról, a táplálékláncban betöltött szerepéről kevés tudományos információval rendelkezünk. Ennek fő oka, hogy mérés technikai nehézségek miatt kevés adat került publikálásra, nem mutatták ki az elemek esszenciális szerepét a növények vagy állatok életében, valamint nem fordultak elő olyan mérgezési esetek, amelyekben ezeket az elemeket tehetők volna felelőssé.

A közelmúltban megjelent és mára már széleskörűen alkalmazott korszerű spektroszkópiai módszerek – elsősorban a szilárdtest detektoros ICP-OES és ICP-MS készülékek – elterjedése lehetővé teszi a ritkaföldfémek mérését a már részben ismert hatású esszenciális és potenciálisan toxikus elemek mellett. Ezáltal a mérések gazdaságosabban elvégezhetők, mivel az új elemek mérése nem jelent számottevő költségnövekedést.

##### **4.2.1. Magyarországi talajok ritkaföldfém-tartalma**

A talajokban lévő ritkaföldfémek mennyiségéről kevés megbízható információ áll rendelkezésre, rendszeres vizsgálatuk nem terjedt el. A referenciamintákat előállító National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material (NIST SRM, Gaithersburg, USA) és a nemzetközi körvizsgálatokat szervező Wageningen Agricultural University (WAO, Wageningen, Hollandia) adatbázisában találtunk néhány ritkaföldfémre vonatkozó adatot, melyet a 23. táblázat foglal össze.

23. táblázat: Néhány ritkaföldfém koncentrációja nemzetközi referencia talajokban és üledékekben a NIST minőségi bizonylatok és WAU összefoglaló jelentések (2000-2003) alapján

Elem vegyjele	NIST talaj 2586 [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	NIST talaj 2709 [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	NIST talaj 2710 [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	WAU üledék 921 [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	WAU üledék 951 [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	WAU talaj 955 [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>
Gd	5,8					
Nd	26,4	19	23	23,8	30,3	15,3
Pr	7,3					
Sc	24	12	8,7	4,64	4,30	2,76
Sm	6,1	3,8	7,8			
Tb	0,09					
Y	21	18	23	11,4	13,2	6,30
Yb	2,64	1,6	1,3			

<sup>a</sup> királyvízzel való feltárás után mért értékek, <sup>b</sup> tömény eleggyel történő roncsolatból mért értékek

A táblázat adatai szerint a referencia talajokban és üledékekben mért ritkaföldfémek koncentrációi sokkal nagyobbak, mint az ICP-OES készülék kimutatási határa a vizsgált elemek esetében, tehát az ICP technikával ezek az elemek mérhetők.

Magyarország északkeleti régiójából származó TIM talajok (1202 db) ritkaföldfém-tartalmát a tömény HNO<sub>3</sub> és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eleggyel való roncsolt mintákból mértük meg az összeelem-tartalom mellett. A szkandiumcsoport és a lantanoidák átlagos elemtartalmát, szórását, minimum és maximum értékeit a 24. táblázat mutatja be.

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

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

A mérési eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a cc. HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> roncsolással előkészített talajmintákból a szkandiumcsoport elemei és a lantanoidák jól mérhetők, néhány közülük igazán nem tekinthető ritkának, például a neodímium és a króm átlagos koncentrációja azonos. A magyarországi talajok ritkaföldfém-koncentrációit összevetve a nemzetközi minták adataival látható, hogy az értékek

nagyságrendjüket tekintve megegyeznek, a savoldható neodímium, szkandium és ittrium mennyisége szinte azonosnak vehető a hazai mintákban mért koncentrációkkal.

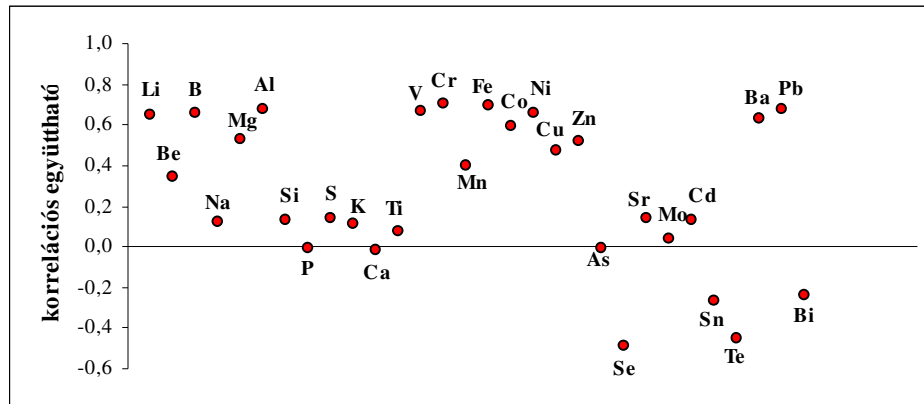
A periódusos rendszer f-mezőjébe tartozó lantanoidák hasonló elektronszerkezetük következtében fizikai és kémiai tulajdonságaik közelítőleg megegyezik, a természetben együtt fordulnak elő. A lantanoidák kis elektronegativitása (1,1-1,2) és kis első ionizálási energiája ( $\sim 580 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) miatt bázisképzők, nagyon hasonlóak a periódusos rendszer III.B. oszlopának elemeihez, a szkandiumhoz, ittriumhoz és lantánhoz (BODOR, 1983). A lantanoidák és a szkandiumcsoport elemei közötti hasonlóságot hazánk északkeleti régiójából származó mintákban vizsgáltuk meg. A TIM talajmintákban (1202 db) mért szkandiumcsoport és lantanoidaelemek adatain korrelációanalízist végeztünk, amelynek eredményét a 25. táblázat mutatja be.

25. táblázat: A szkandiumcsoport és lantanoidaelemek korrelációs mátrixa

	<b>Gd</b>	<b>Nd</b>	<b>Pr</b>	<b>Sc</b>	<b>Sm</b>	<b>Tb</b>	<b>Y</b>	<b>Yb</b>
<b>Gd</b>	1							
<b>Nd</b>	0,619	1						
<b>Pr</b>	0,374	0,832	1					
<b>Sc</b>	0,901	0,596	0,305	1				
<b>Sm</b>	0,934	0,742	0,622	0,810	1			
<b>Tb</b>	0,941	0,580	0,360	0,865	0,897	1		
<b>Y</b>	0,869	0,626	0,491	0,853	0,874	0,845	1	
<b>Yb</b>	0,928	0,651	0,450	0,919	0,893	0,891	0,967	1

A nagy korrelációs együtthatók bizonyítják a szkandiumcsoport és a lantanoidák több eleme között fennálló szoros összefüggést. Legnagyobb érték az itterbium-ittrium esetében található, legkisebb korrelációs együttható a szkandium és prazeodímium között adódott.

A szkandiumcsoportoz tartozó ittrium jellemző oxidációs száma  $+3$ , a periódusos rendszerben lévő elemek közül a hasonló oxidációfokú III.A és a VI.B csoportbeli elemekkel (pl. Al, Cr) valószínűleg összefüggést mutat. A vizsgált területek talajmintáiban mért ittrium és a vizsgált elemek korrelációs együtthatóit a 16. ábra mutatja be, amelyen az elemek növekvő rendszám szerint szerepelnek.

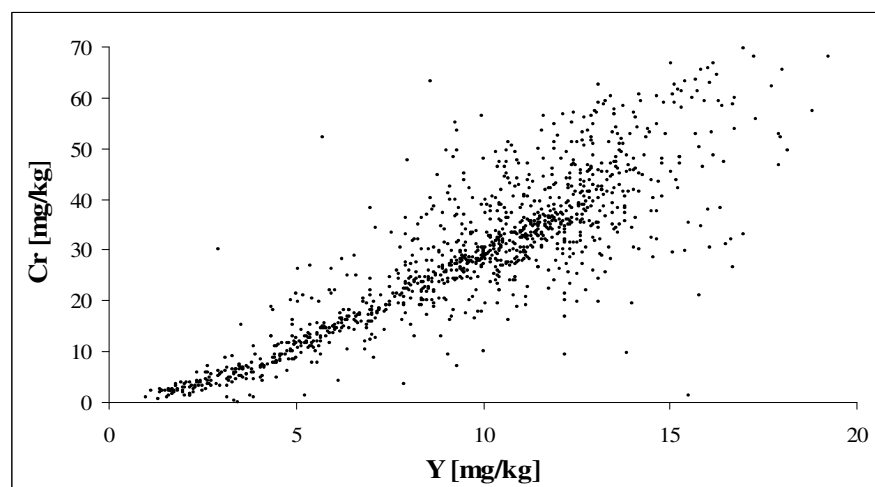


16. ábra: Az ittrium és a mért elemek közötti korrelációs együtthatók

Az ábrából jól kitűnik, hogy az elemek egy részénél pozitív korreláció jelenik meg az ittriummal, az elemek többségével azonban nincs kapcsolatban. A vizsgált területeken mért elemek között legszorosabb összefüggés a krómnál ( $r=0,705$ ) és az alumíniumnál ( $r=0,680$ ) jelentkezik, amely a hasonló vegyértékhéj-szerkezet következménye.

#### 4.2.2. Az ittrium normalizációs módszer alkalmazása

Az ittrium normalizációs eljárás kidolgozásánál a króm és az ittrium között fennálló szoros összefüggésből indultunk ki. A módszer alkalmazásánál feltételeztük, hogy a vizsgált minták nagy része nem szennyezett krómmal és a minták elemtartalma geogén eredetű. Az ittrium-króm koncentrációk közötti kapcsolatot a vizsgált területek talajaiban (1202 db minta) a 17. ábra mutatja be.

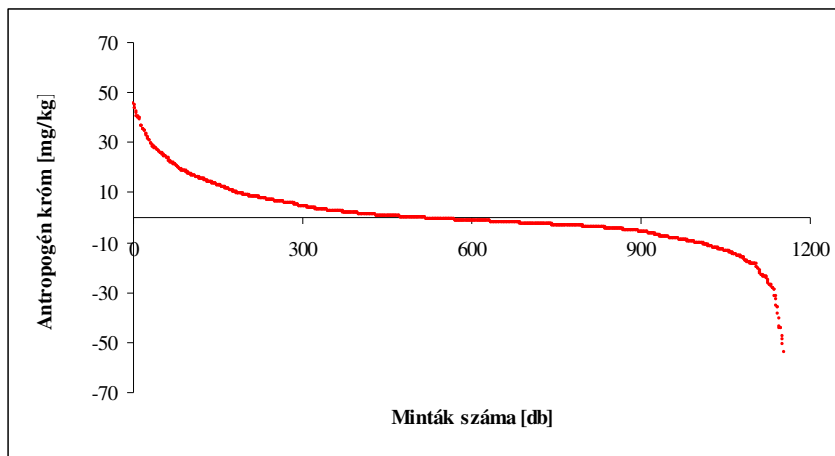


17. ábra: Az ittrium és a króm közötti összefüggés az északkeleti régióból származó talajokban (TIM, 1998)

A vizsgált TIM talajminták krómkoncentrációit az ittrium koncentrációk függvényében ábrázolva a pontok egy egyenesre illeszkednek, amelynek paramétereit a (15) egyenlet tartalmazza.

$$C_{króm} [mg \cdot kg^{-1}] = 3,052 \cdot C_{itrium} [mg \cdot kg^{-1}] - 0,798 \quad R^2=0,749 \quad (15)$$

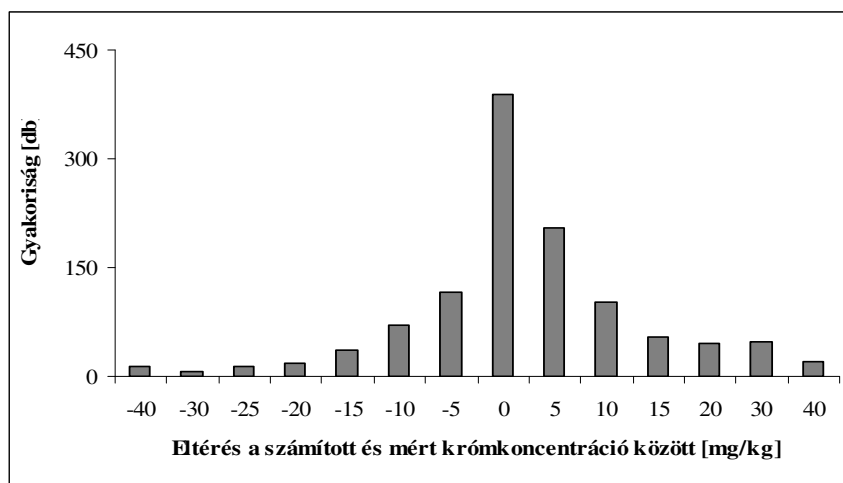
A krómegyenlet alapján a méréssel megállapított ittrium koncentráció ( $C_{itrium}$ ) ismeretében a vizsgált talaj geogén eredetű krómkoncentrációja ( $C_{króm}$ ) jó közelítéssel kiszámítható. A méréssel megállapított és a számított krómkoncentráció különbsége a szennyezéssel bevitt króm mennyiségét jelenti, amelynek értékeit a 18. ábra mutatja be.



18. ábra: A szennyezéssel bevitt krómkoncentrációk az északkeleti régióból származó talajmintákban (TIM, 1998)

Az ábrán látható nagyobb mértékű, negatív irányú eltérések a talajok különböző agyagásványi összetétele miatt jelennek meg, amelyekben a króm és az ittrium aránya eltér.

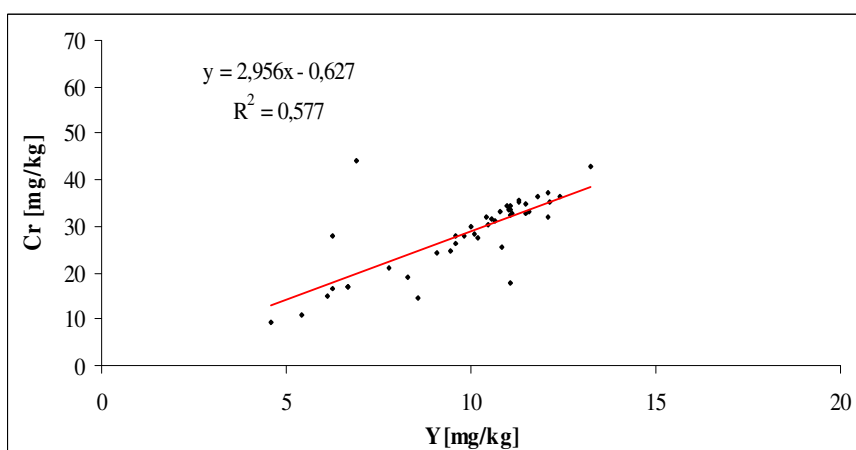
Ha valamennyi mérési adatra az ittrium koncentrációból a (15) egyenlettel kiszámítjuk a krómkoncentrációt, majd a kapott adatokat összevetjük a mért adatokkal, akkor a számított és a mért krómtartalom különbségének eloszlásából az ittrium normalizációs módszer hibája becsülhető, amelyet a 19. ábra mutat be.



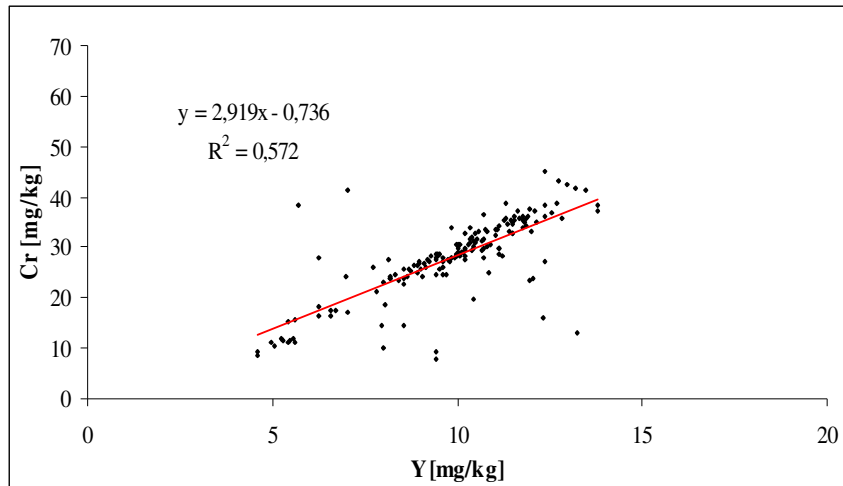
19. ábra: A számított és mért krómkoncentrációk közötti különbség

Az adatok 90%-ánál az eltérés kisebb mint  $12,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a 95%-nál pedig kevesebb mint  $15,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Ez azt jelenti, hogy a módszerrel kimutatható legkisebb antropogén szennyezés  $15\text{-}20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  értékre tehető. Ez az érték nem független a koncentrációtól, kisebb itriumtartalmú (homok) talajokon  $5\text{-}10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -ra csökken.

A krómegyenlet érvényességének megállapítására megvizsgáltuk a talajtípustól és az alapkőzettől való függését. Legszorosabb összefüggés a króm és az itrium között a csernozjom talajok esetében és a löszön kialakult talajoknál jelentkezett. A króm-itrium egyeneseket és azok paramétereit csernozjom talajok felső rétegeiben (43 db) a 20. ábra, löszön létrejött talajok minden szintjében (169 db) a 21. ábra mutatja be.



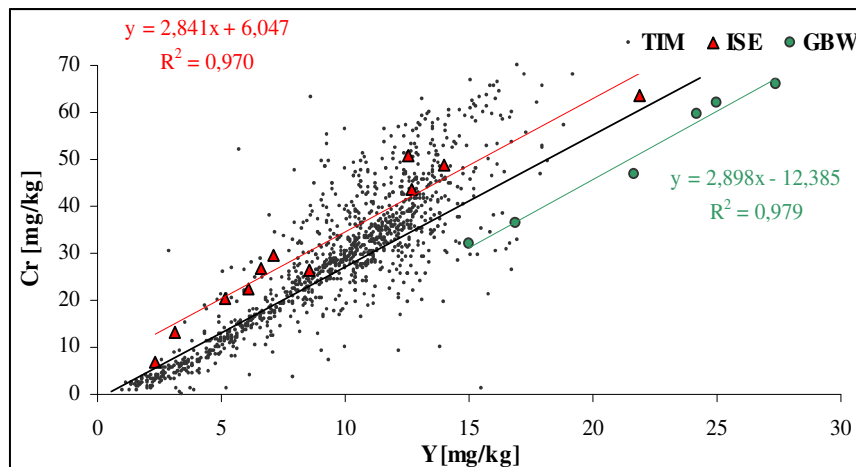
20. ábra: Az itrium és a króm közötti összefüggés a csernozjom típusú talajok felső rétegében (TIM, 1998)



21. ábra: Az ittrium és a króm közötti összefüggés löszön kialakult talajokon (TIM, 1998)

Az ábrákon lévő egyenesek meredekség és tengelymetszet értékeit összevetve a (15) egyenletben szereplő értékekkel megállapíthatjuk, hogy számottevő különbség nincs közöttük. A vizsgált talajok többsége löszön alakult ki, az alapközettől való függés azonban nem kizárt. Az ittrium normalizációs módszer alkalmazásának bizonyítására további vizsgálatok szükségesek.

Nemzetközi standard talajokban megvizsgáltuk a króm és az ittrium közötti összefüggést, amelyet az északkeleti régióból származó magyarországi TIM talajokkal együtt a 22. ábrán tüntettünk fel.



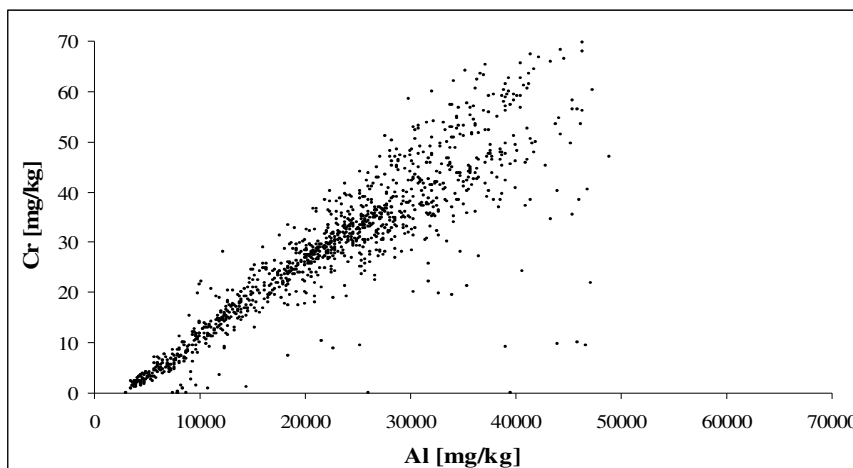
22. ábra: Az ittrium és a króm közötti összefüggés magyarországi talajokban (TIM), európai (ISE) és ázsiai (GBW) standard talajmintákban

Az ábrán jól látszik, hogy a különböző talajokban felvett króm-ittrium egyenesek egymással párhuzamosak, vagyis a meredekség értékek közel azonosnak adódtak. Eltérés a tengelymetszet értékekben mutatkozik, amely feltehetően az eltérő agyagásvány összetétel miatt lehet.

#### 4.2.3. Az alumínium normalizációs módszer alkalmazása

A talajban különböző formákban előforduló króm és alumínium szoros összefüggésben állnak, a hasonló atom- és ionsugár, valamint ionpotenciál következtében az agyagásványok kristályrácsában és szerves komplex vegyületekben kölcsönösen helyettesíthetik egymást.

Az alumínium normalizációs módszer alkalmazásánál – az ittrium normalizációs módszerhez hasonlóan – a vizsgált TIM talajmintákra (1202 db) először megállapítottuk a króm és az alumínium közötti kapcsolatot (23. ábra), majd a kapott összefüggés – (16) egyenlet – alapján kiszámítottuk a geogén eredetű krómkoncentrációkat. A mért és a számított krómkoncentrációk közötti különbség adja az alumínium normalizációval megállapított antropogén eredetű króm mennyiségét.

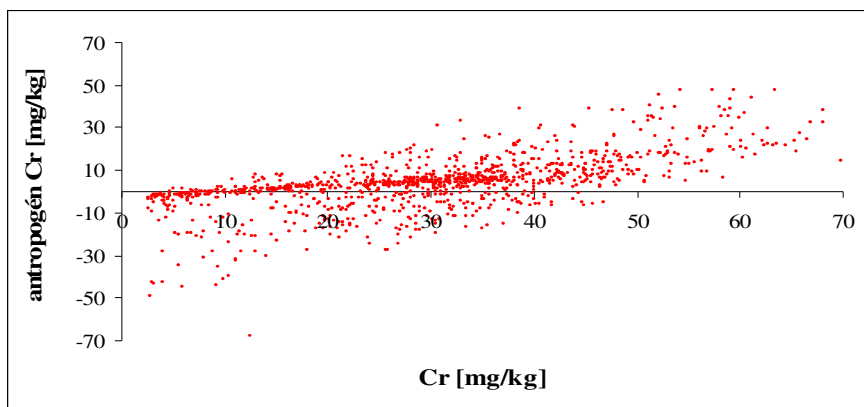


23. ábra: Az alumínium és a króm közötti összefüggés az északkeleti régióból származó talajokban (TIM, 1998)

$$C_{króm} [mg \cdot kg^{-1}] = 1,26 \cdot 10^{-3} \cdot C_{alumínium} [mg \cdot kg^{-1}] - 0,112 \quad R^2=0,773 \quad (16)$$

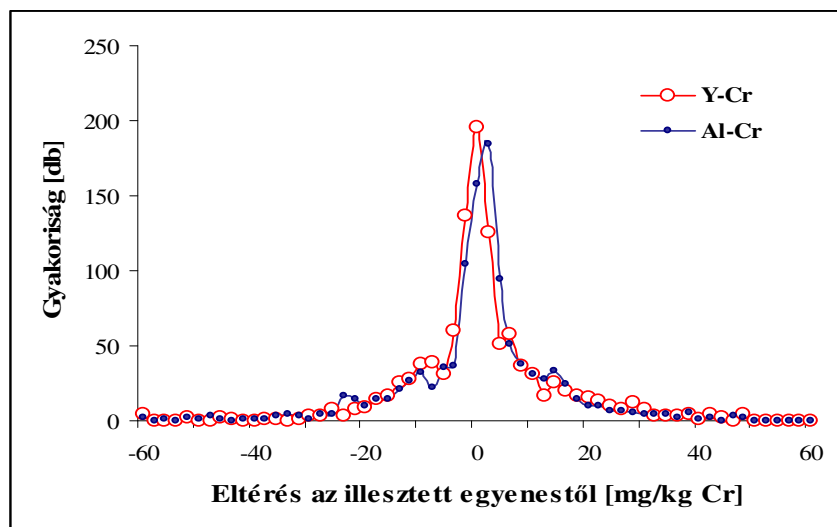
Az alumínium normalizációval megállapított antropogén eredetű krómkoncentrációkat az összes krómtartalom függvényében ábrázolva (24. ábra)

láthatjuk, hogy mérhető szennyezés 15 mg·kg<sup>-1</sup> összes krómtartalomtól jelenik meg, a legnagyobb érték 50 mg·kg<sup>-1</sup>.



24. ábra: Az összes króm és az alumínium normalizációval megállapított króm közötti összefüggés az északkeleti régióból származó talajokban (TIM, 1998)

Az északkeleti régióból származó TIM talajminták esetében a kétféle normalizációs eljárással megállapított krómkoncentrációk eltéréseit az illesztett egyenesektől a gyakoriság függvényében a 25. ábra mutatja be.



25. ábra: Az ittrium- és alumínium normalizációs módszer összehasonlítása az egyenestől való eltérések alapján

Az ábrából kitűnik, hogy az ittrium-króm és az alumínium-króm összefüggés alapján megállapított, szennyezésből származó krómkoncentrációk nagy része a 0-5 mg·kg<sup>-1</sup> tartományba esik. Ugyanazoknál a mintáknál alkalmazott alumínium normalizációval számított mennyiségek csekély mértékben, de kisebb értékeket

mutatnak az ittrium normalizációval meghatározott értékekhez képest. Az adatok 90%-ánál az eltérés kisebb mint  $12,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a 95%-nál pedig kevesebb mint  $15,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Az alumínium normalizációs módszerrel kimutatható legkisebb szennyezés  $15\text{-}20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

#### 4.2.4. Krómszennyezés megállapítása normalizációs módszerekkel

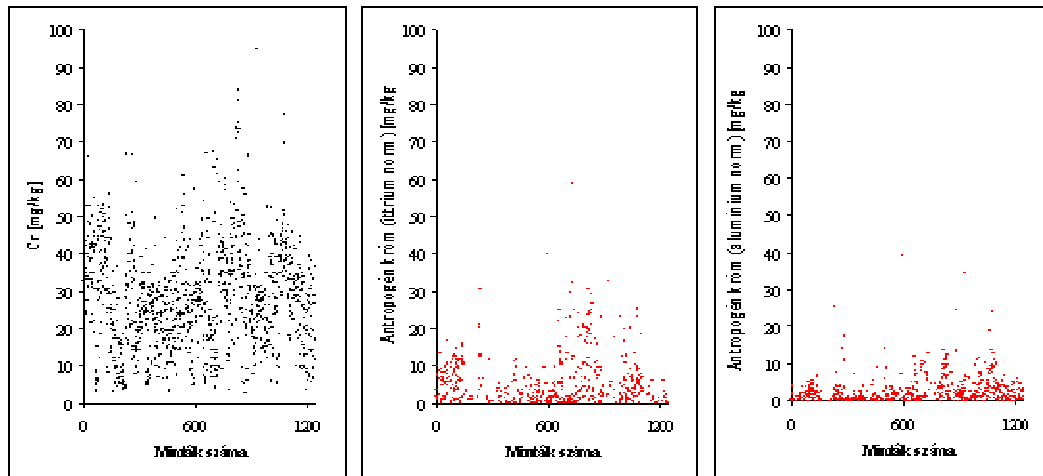
Hazánk északkeleti régiójára alkalmazott kétféle normalizációs módszert Magyarország teljes területére terjesztettük ki, az egész ország területéről származó TIM talajok felső rétegeiben (1236 db minta) megvizsgálva a króm-ittrium és a króm-alumínium közötti összefüggéseket. A normalizációs módszerekkel megállapított, szennyezéssel bevitt krómmennyiségek alkalmasak az ún. „forró pontok” feltárására, valamint a területek krómérzékenységének kimutatására.

A kétféle normalizációs eljárás során megállapított egyenesek egyenleteinek paramétereit a 26. táblázat tartalmazza, amelyek a talajok geogén eredetű króm mennyiségeinek kiszámítására alkalmasak.

26. táblázat: A normalizációs eljárások során alkalmazott egyenesek jellemző paramétereit

Módszer neve	Meredekség	Tengelymetszet	R <sup>2</sup>
Ittrium normalizáció	2,984	-1,964	0,666
Alumínium normalizáció	$1,26\cdot 10^{-3}$	1,717	0,851

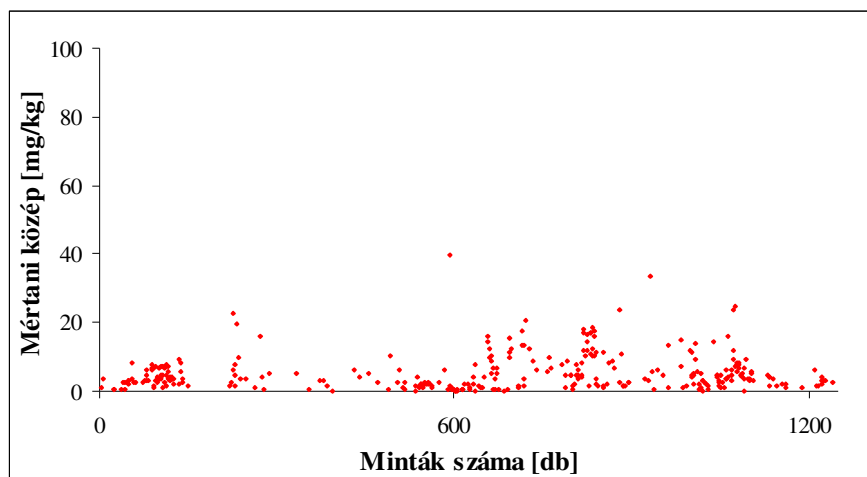
A TIM talajmintákban mért összes krómkoncentrációkat, az ittrium- és az alumínium normalizációval számított antropogén eredetű króm mennyiségeket a 26. ábra foglalja össze.



26. ábra: Az összes króm és a normalizációs módszerekkel számolt antropogén eredetű krómkoncentrációk a Magyarország talajaiban (TIM, 1998)

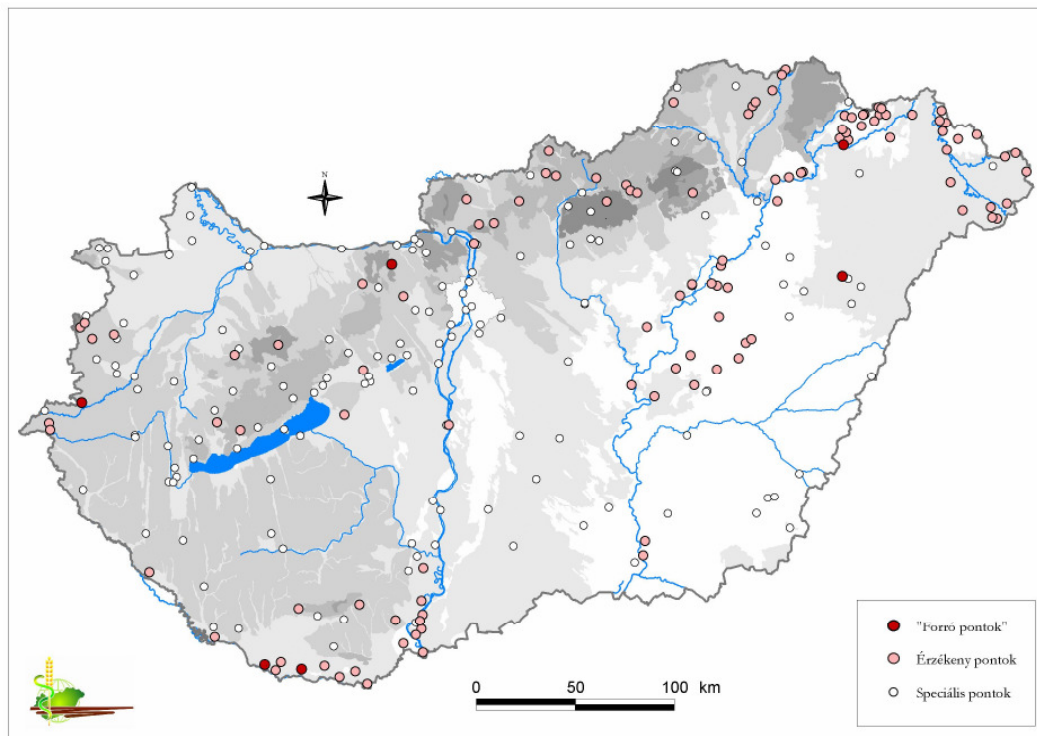
Az ábráról kitűnik, hogy ugyanazon talajminták esetében az itrium normalizációval megállapított antropogén eredetű króm mennyiségek nagyobbak, mint az alumínium normalizációval számolt értékek. A kétféle módszerrel számított értékek 5%-ban térnek el egymástól.

Az ún. „forró pontok” megállapítására a kétféle normalizációval számolt, szennyezéssel bevitt krómkoncentrációk mértani közepét vettük azoknál a mintáknál, amelyeknél mindkét módszerrel pozitív érték jelentkezett és a mértani közép nagyobb mint  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  értéket mutatott. A 27. ábrán láthatjuk a kétféle módszerrel számolt krómszennyezések koncentrációinak mértani közepét.



27. ábra: A normalizációs módszerekkel számolt antropogén eredetű krómkoncentrációk mértani közép értékei Magyarország talajaiban (TIM, 1998)

Az ábráról kitűnik, hogy a normalizációs módszerekkel számolt antropogén krómkoncentrációk mértani közepe a  $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  értéket nem haladja meg. Az eredetileg megvizsgált 1236 talajmintából 325 esetben találtunk mindkét normalizációs módszerrel szennyezést, amelyek közül 119 mintában mutatkozott  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  értéknél nagyobb koncentráció, ezeket a pontokat krómra érzékeny területeknek tekinthetjük. Azokat a TIM mintavételi helyeket, amelyeknél a kétféle normalizációs eljárással megállapított nem természetes eredetű króm mennyiségének mértani közepe nagyobb, mint  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  értéket mutat, „forró pontok”-nak nevezhetjük. A speciális megfigyelési helyek, a krómra érzékeny pontok és a „forró pontok” elhelyezkedését Magyarország területén a 28. ábra mutatja be.



28. ábra: A speciális megfigyelési pontok és a normalizációs módszerekkel kijelölt pontok elhelyezkedése Magyarország területén (Növény- és Talajvédelmi Központi Szolgálat Térinformatikai Laboratóriuma, 2004)

Az ábráról jól látható, hogy a krómra érzékeny helyek elsősorban folyók mentén (Tisza, Duna, Dráva), valamint néhány nagyváros (Tatabánya, Székesfehérvár, Dunaújváros, Szolnok, Debrecen) területén jelennek meg. A nagyobb szennyezéssel bevitt krómot tartalmazó minták nagy része (89 db) mezőgazdasági területről

származott, kisebb részben erdészeti (18 db) és speciális (12 db) megfigyelési pontot jelentenek. A speciális pontok nagy része nem tartalmaz a természetes háttérértéktől nagyobb mennyiségű krómot.

Az ország területén hat talajszelvény esetében találtunk jelentősebb antropogén krómszennyezést, amelyek adatait a 27. táblázat foglalja össze.

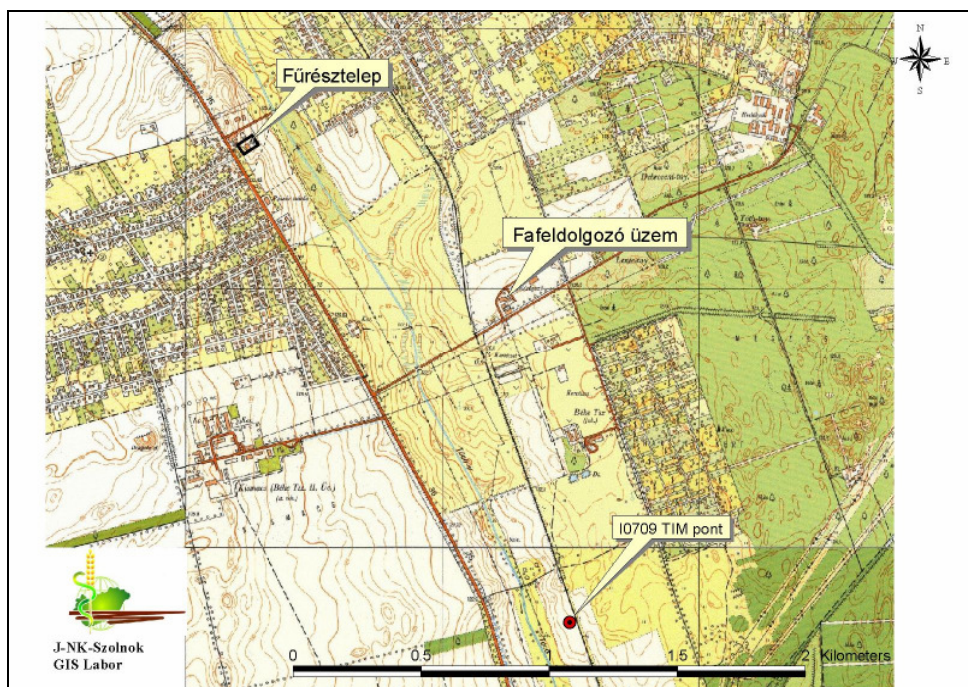
27. táblázat: A „forró pontok” jellemző krómkoncentrációi

TIM pont jelölése (megye)	Összes Cr [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Cr <sub>Y</sub> [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	Cr <sub>Al</sub> [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	Y*Al <sup>1/2</sup> [mg·kg <sup>-1</sup> ] <sup>c</sup>
I 07 09 (Hajdú-Bihar)	57,4	39,9	39,4	39,6
S 37 11 (Komárom-Esztergom)	94,8	32,7	34,5	33,6
I 32 02 (Baranya)	77,4	25,1	24,1	24,6
I 30 02 (Baranya)	69,7	23,4	24,0	23,7
E 66 15 (Szabolcs-Szatmár-Bereg)	66,3	23,0	24,4	23,7
E 04 18 (Vas)	66,8	20,2	25,4	22,6

<sup>a</sup> Az itrium normalizációval számolt antropogén króm mennyisége, <sup>b</sup> az alumínium normalizációval számolt antropogén króm mennyisége, <sup>c</sup> az itrium- és alumínium normalizációval számolt antropogén króm mennyiségek mértani közepe.

A táblázat adataiból kitűnik, hogy a nagyobb mértékű szennyezéshez nem tartozik feltétlenül nagyobb összes krómtartalom. A kétféle normalizációs eljárással számított antropogén eredetű krómkoncentrációk alig térnek el egymástól. A táblázatban feltüntetett TIM pontok környezetét részletesen megvizsgáltuk, potenciális króm szennyezőforrásokat keresve. Ezeken a helyeken minden esetben azonosítható volt a szennyezőforrás, emellett jellemző volt, hogy a vizsgált talajok folyó vagy patak árteréről származtak. Az áradó folyó üledéke hordozta a krómszennyezést, amelynek kiöntései révén megnövekedett a talaj krómtartalma. A Szabolcs-Szatmár-Bereg és Vas megyében elhelyezkedő TIM pontok esetében, korábban elvégzett részletes talajvizsgálatok szerint a szennyezettségi határértéknél nagyobb króm-, nikkel- és arzénkoncentrációk adódtak.

A kiválasztott pontok közül a Hajdú-Bihar megyében található TIM pont részletes helyét a 29. ábra mutatja be.



29. ábra: A Debrecen mellett található „forró pont” elhelyezkedése (Jász-Nagykun-Szolnok megyei NTSZ Térinformatikai Laboratóriuma, 2004)

Az ábra szerint a Debrecen-Józsa területén lévő pont a Tóció-patak és a vasúti sín között, utóbbihoz közelebb helyezkedik el. A patak folyását és a környezetében megtalálható fűrésztelepet és fafeldolgozó üzemet, mint potenciális króm szennyezőforrásokat vehetjük figyelembe, amelyek a nagyobb antropogén eredetű krómkoncentrációt okozhatják a vizsgált területen.

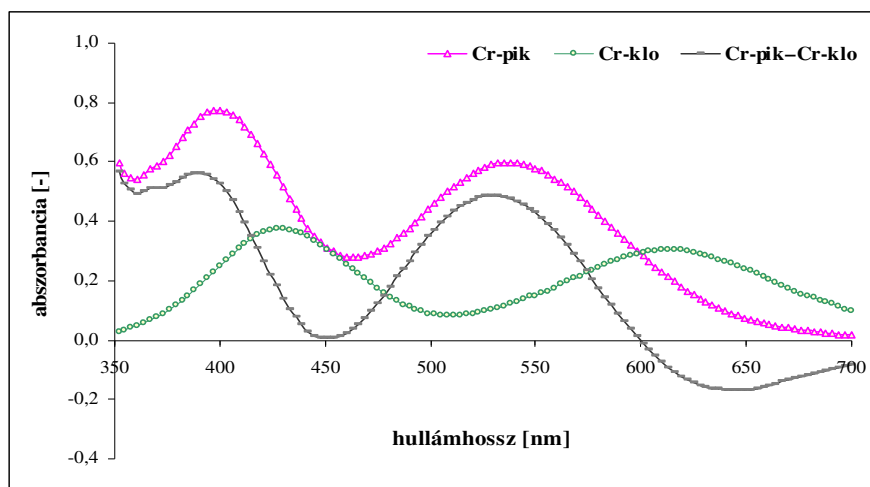
#### 4.3. Cr(III)-komplexek képződése és adszorpciós izotermái

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)-komplexek különböző talajokon felvett adszorpciós izotermáival a talajokon megkötött króm mennyisége és a vizsgált komplex egyensúlyi oldatkoncentrációja közötti kapcsolatot írjuk le, amellyel a  $\text{Cr}^{3+}$ -ionok és a talajok adszorpciós tulajdonságait jellemezhetjük adott hőmérsékleten.

### 4.3.1. Cr(III)-komplexek abszorpciós színeképei

A  $\text{Cr}^{3+}$ -ionok különböző szerves ligandumokkal színes vegyületeket képeznek, amelyek a telítetlen kötések ( $\pi$ -elektronok) miatt az elektromágneses sugárzás ultraibolya és látható tartományában szelektív abszorpciót mutatnak. A maximális abszorpciós maximum hullámhossza a molekula telítetlen vagy kromofor csoportjainak azonosítására alkalmazható. Az előállított Cr(III)-komplexek kimutatására spektrofotométerrel felvettük a vegyületek abszorpciós színeképet, amely alapján megállapítottuk az adott komplexre jellemző hullámhossz értéket.

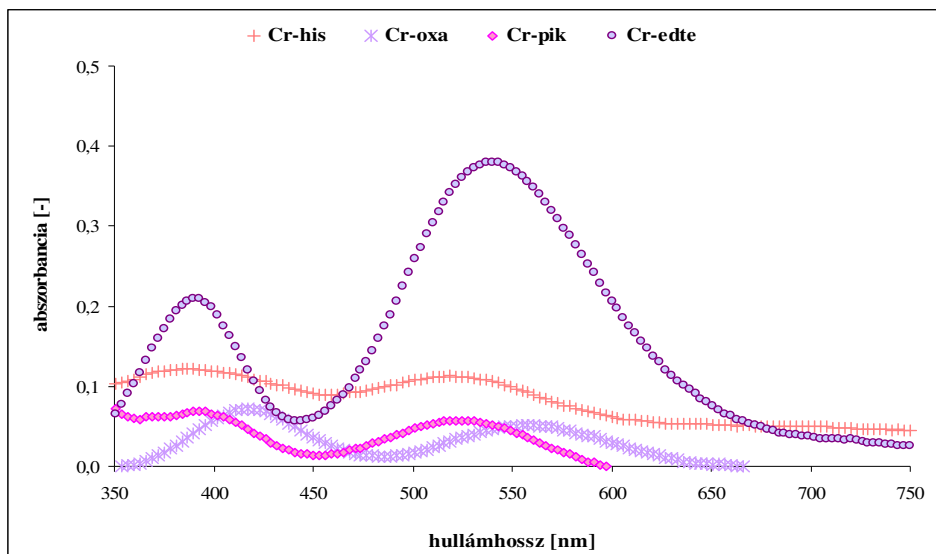
A frissen készített  $1000\text{-}1000\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  koncentrációjú Cr(III)-pikolinát (Cr-pik)- és  $\text{CrCl}_3$  (Cr-klo)-oldatok teljes spektrumát a 30. ábra mutatja be.



30. ábra A Cr(III)-pikolinát ( $1000\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) és  $\text{CrCl}_3$  ( $1000\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) teljes spektruma valamint a különbség görbe

Az ábrából kitűnik, hogy a két vegyület egymástól eltérő hullámhossz tartományokban mutat abszorpciós maximumokat. A rózsaszínű Cr(III)-pikolinát oldatnál 390-410 nm valamint 530-540 nm között, a zöld színű  $\text{CrCl}_3$  oldatnál 420-440 nm és 610-620 nm között jelenik meg abszorbancia maximum. A két vegyület azonos hullámhosszakon mért abszorbancia értékeinek különbsége alapján megállapíthatjuk, hogy legnagyobb eltérés az 520-540 nm hullámhossz tartományban mutatkozik, ezért a két vegyület ebben a tartományban (pl. 538 nm) különböztethető meg egymástól spektrofotométerrel.

A vizsgált Cr(III)-komplexek közül a Cr(III)-pikolináthoz hasonló színű (rózsaszín vagy lila) Cr(III)-etilén-diamin-tetraacetát (Cr-edte), Cr(III)-oxalát (Cr-oxa) és Cr(III)-hisztidinát (Cr-his) abszorpciós színeit a 31. ábra mutatja be.



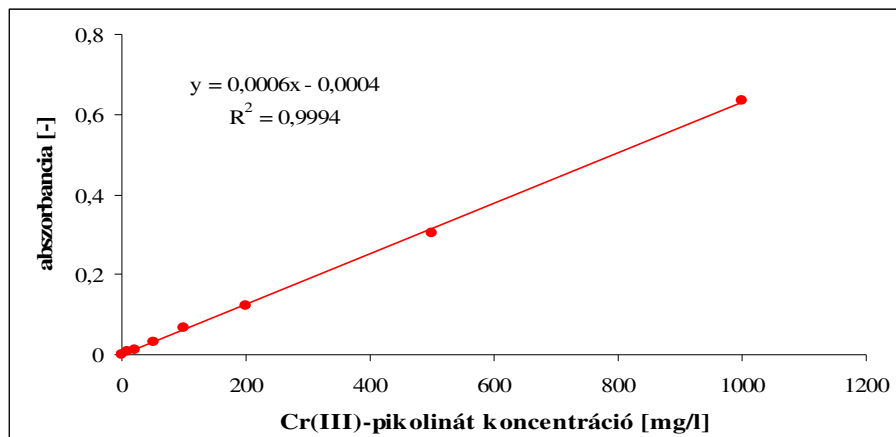
31. ábra: A Cr(III)-hisztidinát ( $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ), Cr(III)-oxalát ( $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ), Cr(III)-pikolinát ( $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) és a Cr(III)-etilén-diamin-tetraacetát ( $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) teljes spektruma a látható fény hullámhosszának tartományában

Az ábra szerint a vizsgált vegyületek abszorpciós maximum értékei közel azonos tartományba esnek (520-560 nm), meghatározásuk az 540 nm hullámhossznál történhet. Az azonos koncentrációjú vegyületek közül a legnagyobb maximum érték és egyben a legintenzívebb szín a Cr(III)-etilén-diamin-tetraacetát komplex esetében adódott.

#### 4.3.2. Cr(III)-pikolinát képződési sebessége

A 3.6.2. pontban ismertetett kísérletekben a Cr(III)-pikolinát oldatban történő képződését először spektrofotométerrel követtük nyomon, mivel a színes komplex vizsgálatára a látható fény hullámhossz tartományában történő abszorbancia mérés alkalmasnak bizonyult.

A Cr(III)-pikolinát képződése a  $\text{CrCl}_3$  és a pikolinsav 1:3 sztöchiometriai arányú elegyében lassan, több nap alatt megy végbe. A folyamat időbeli változását  $20^\circ\text{C}$ -on és  $5^\circ\text{C}$ -on a maximális fényelnyelés hullámhosszánál, 538 nm-en mért abszorbancia értékek alapján figyeltük meg. Az egyes oldatokban lévő Cr(III)-pikolinát koncentrációjának megállapítását a  $10\text{-}1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  koncentrációtartományban felvett kalibrációs egyenes alapján végeztük el, amelyet a 32. ábra mutat be.



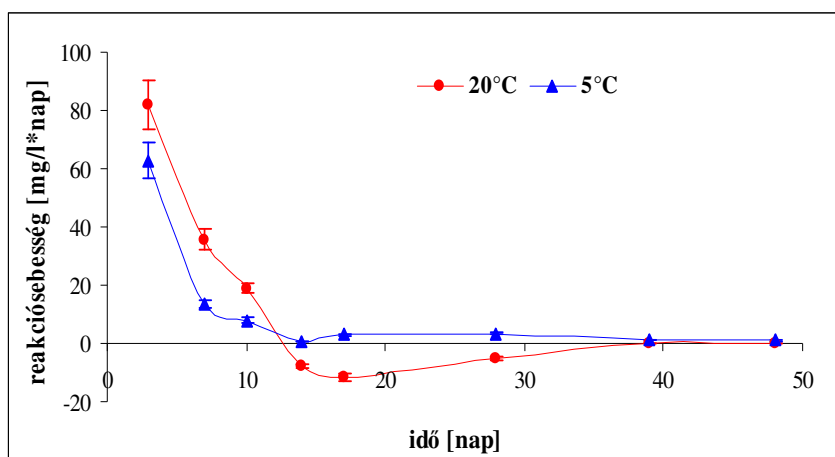
32. ábra: A Cr(III)-pikolinát kalibrációs egyenese a 10-1000 mg·l<sup>-1</sup> közötti koncentráció-tartományban

A kalibrációs egyenes alapján kiszámított Cr(III)-pikolinát koncentrációkat a 28. táblázat foglalja össze.

28. táblázat: A különböző hőmérsékletű oldatok 538 nm hullámhosszon mért Cr(III)-pikolinát koncentráció értékei

Idő [nap]	Koncentráció 20°C-on [mg·l <sup>-1</sup> ]	Koncentráció 5°C-on [mg·l <sup>-1</sup> ]
0	150	51,6
3	395	240
7	538	294
10	595	318
14	565	321
17	530	330
28	473	369
39	473	384
48	473	394

A táblázat adatai szerint a nagyobb hőmérsékleten mért Cr(III)-pikolinát koncentrációk növekedtek a kisebb hőmérsékleteken kialakult mennyiségekhez képest. A Cr(III)-pikolinát koncentrációjának növekedése a szobahőmérsékleten tartott oldatokban tíz napig tart, majd a komplex szerkezetének átalakulása miatt – amelyet még nem vizsgáltunk – csökkenni kezd, a 28. naptól nem változik tovább. A hűtőszekrényben tárolt mintákban a Cr(III)-pikolinát koncentrációja a vizsgált időintervallumban egyenletesen növekszik. A Cr(III)-pikolinát képződési sebességét a különböző hőmérsékletű oldatokban mért koncentrációértékek alapján számítottuk ki, amelynek időbeli változását a 33. ábra mutatja be.

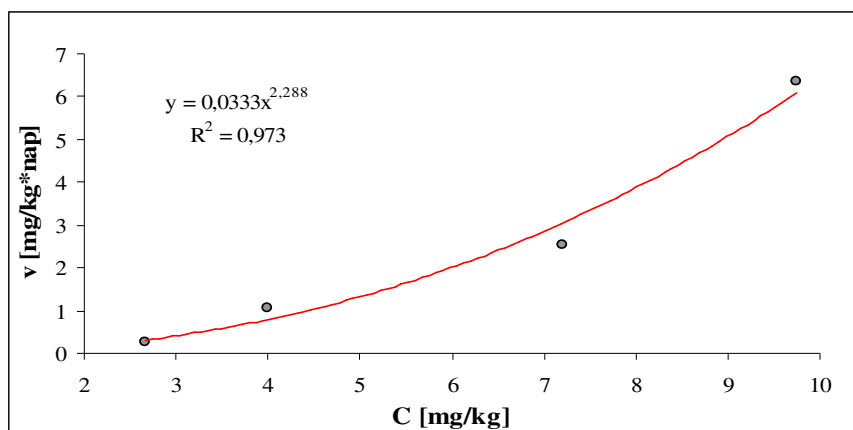


33. ábra: A Cr(III)-pikolinát képződésének reakciósebessége az eltérő hőmérsékletű oldatokban

Az ábrán jól látszik, hogy nagyobb hőmérsékleten a reakció gyorsabban megy végbe, kezdetben nagyobb sebességgel, majd a 12. napon éri el a minimumot. Ezután a Cr(III)-pikolinát hidrolízise válik domináns folyamattá, a komplex szerkezetének változása miatt csökken az oldat fényelnyelése, ezért a koncentrációváltozás negatív gradienst mutat. Kisebb hőmérsékleten a reakciósebesség kisebb mértékben, a 14. napig csökken, majd a komplex szerkezetének változása miatt, növekszik.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a Cr(III)-pikolinát komplex vizes közegben, 5-20°C közötti hőmérsékleten mérhető sebességgel keletkezik, a reakció 10-15 nap alatt megy végbe. A folyamat sebességének ismeretében célszerű a Cr(III)-pikolinát képződését talajokban is megvizsgálni, az ott leggyakrabban előforduló hőmérsékleteken (5°C-on és 20°C-on).

Az eltérő típusú talajokban, különböző hőmérsékleten végbemenő Cr(III)-pikolinát ( $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) képződésének reakciókinetikai vizsgálatát a folyamat rendűségének megállapításával kezdtük. Ehhez a krómkoncentráció csökkenéséből számított reakciósebességet ( $v$ ) az adott időben ( $t$ ) mért Cr(III)-pikolinát koncentráció ( $C$ ) függvényében ábrázoltuk, amelyet a humuszos homoktalaj esetében, szobahőmérsékleten a 34. ábra mutat be.

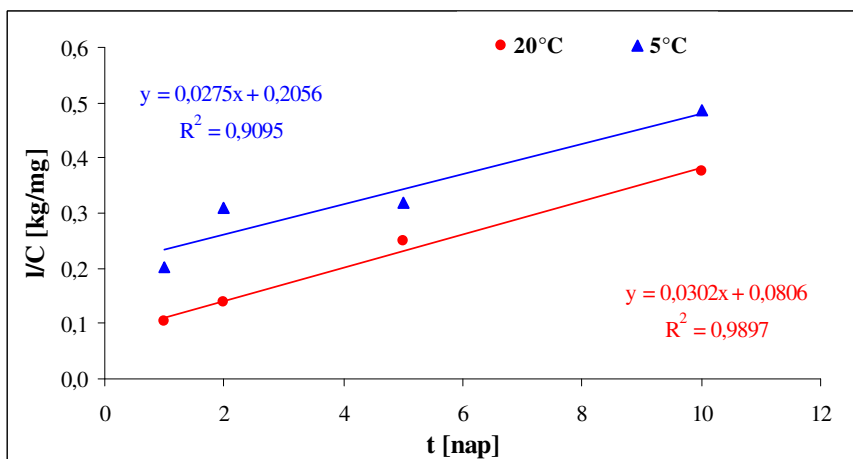


34. ábra: A Cr(III)-pikolinát reakciósebessége és a koncentráció közötti összefüggés humuszos homoktalajon, 20°C-on

A görbe egyenletében a meredekség a sebességi állandót ( $k$ ), a kitevő a rendűséget ( $n$ ) jelenti, tehát a folyamat másodrendű kinetikai modellel közelíthető. A másodrendű reakciók sebességi egyenletének integrálása után jutunk a (17) egyenlethez, amely ugyancsak alkalmas a folyamat rendűségének grafikus megállapítására. Az egyenletben szereplő  $C_0$  a kiindulási koncentrációt jelenti, amely jelen esetben  $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t \quad (17)$$

A másodrendű reakciókra jellemző, hogy a koncentráció reciprokát ( $1/C$ ) az idő ( $t$ ) függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelyet a humuszos homoktalajra két különböző hőmérsékleten a 35. ábrán láthatunk.



35. ábra: A koncentráció reciproka és az idő közötti kapcsolat Cr(III)-pikolinátra humuszos homoktalajon, különböző hőmérsékleten

Az egyenes egyenletében a meredekség a sebességi állandót jelenti, amely a reakciósebesség-koncentráció függvény alapján megállapított értékkel egyezik meg a humuszos homoktalajban, szobahőmérsékleten. A folyamat felezési idejét ( $t_{1/2}$ ) a másodrendű reakciókra jellemző összefüggés alapján számoltuk ki, amelyet a (18) egyenletben tüntetünk fel.

$$t_{1/2}[\text{nap}] = \frac{1}{k \cdot C_o} \quad (18)$$

A humuszos homoktalajra elvégzett reakciókinetikai számításokat a kilúgzott csernozjom és a típusos réti talajokra hasonlóképpen alkalmaztuk, amelynek eredményét a 29. táblázat foglalja össze.

29. táblázat: A Cr(III)-pikolinát különböző talajokban és különböző hőmérsékleten történő képződésének reakciókinetikai adatai

Talajtípus	n		k [nap <sup>-1</sup> ]		t <sub>1/2</sub> [nap]	
	20°C	5°C	20°C	5°C	20°C	5°C
Humuszos homoktalaj	2,3	2,2	0,03	0,03	33	167
Kilúgzott csernozjom talaj	2,7	2,1	0,10	0,18	77	185
Típusos réti talaj	3,2	3,0	0,13	0,23	135	228

A táblázat adataiból kitűnik, hogy a Cr(III)-pikolinát képződése a vizsgált talajokban általában másodrendű kinetikai modell szerint megy végbe, leggyorsabban a humuszos homoktalajon játszódik le. A humuszos homoktalajtól a típusos réti talajig a humusztartalom és a kémhatás növekszik, amely a Cr<sup>3+</sup>-ionok adszorpciójának és kicsapódásának kedvez, ezért csökken annak oldatbeli koncentrációja, csökken a Cr(III)-pikolinát képződésének sebessége. A típusos réti talajban mért rendkívül kis koncentráció értékek és az ezekből számított nagyobb rendűség, sebességi állandó és felezési idő értékek a Cr(OH)<sub>3</sub> csapadék megjelenését bizonyítják. A különböző hőmérsékleten, ugyanazon talajban meghatározott reakciósebességi állandók azonos nagyságrendűek, a felezési idők kisebb hőmérsékleten a humuszos homoktalajban ötször, a kilúgzott csernozjom talajban közel két és félszer, a típusos réti talajban majdnem kétszer nagyobbak, mint a szobahőmérsékleten számított értékek.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a Cr(III)-pikolinát képződése a talajokban 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.

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

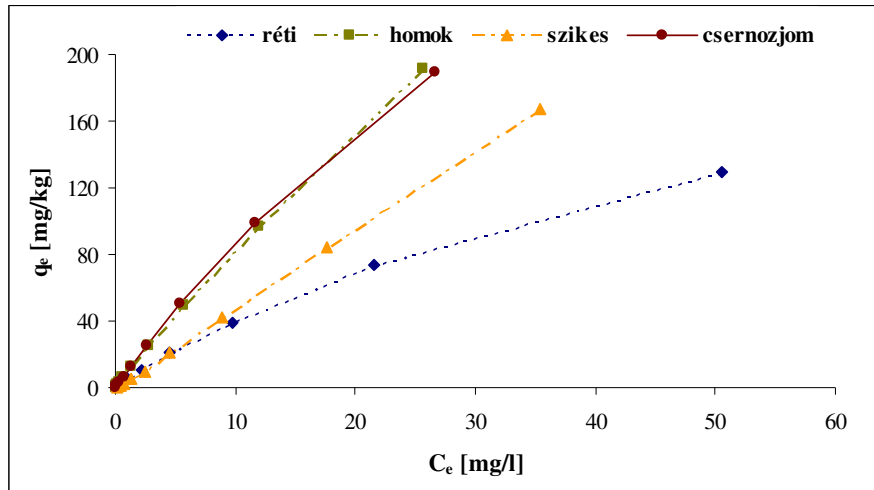
A Cr(III)-komplex adszorpciós izotermáinak meghatározásával a talajhoz adott, vagy a talajban képződő szerves kötésű Cr<sup>3+</sup>-ion viselkedését jellemezhetjük, amely alapján megállapíthatjuk a talajoldatban lévő fémionok mennyiségét.

A Cr(III)-pikolinát adszorpciójának vizsgálatát szobahőmérsékleten, négy különböző talajban végeztük el. Az adszorpciós izotermák felvételéhez szükséges a talajhoz adott kiindulási (C<sub>o</sub>) és az egyensúlyban (C<sub>e</sub>) mért krómkoncentrációk ismerete, mely a 30. táblázatban látható.

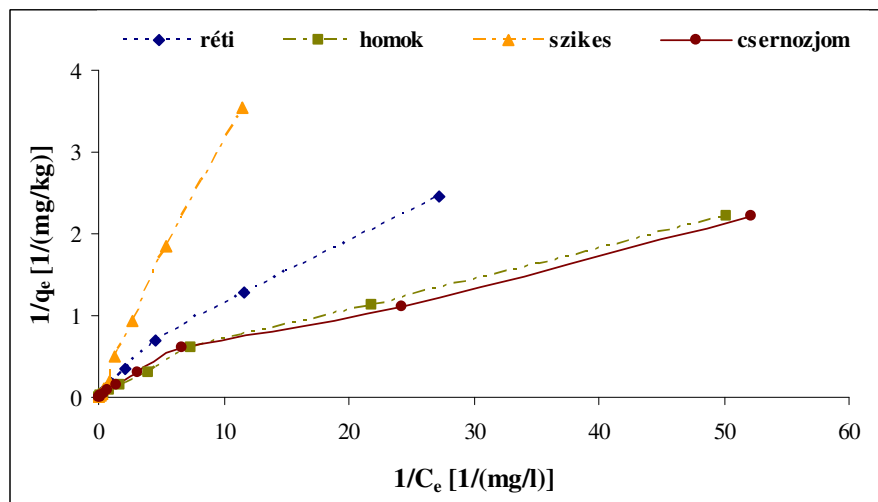
30. táblázat: A Cr(III)-pikolinát kiindulási- és egyensúlyi oldatkoncentrációi

C <sub>o</sub> [mg·l <sup>-1</sup> ]	C <sub>e</sub> [mg·l <sup>-1</sup> ]			
	Humuszos homoktalaj	Réti szolonyec talaj	Kilúgzott csernozjom talaj	Típusos réti talaj
102,4	50,6	35,3	26,7	25,7
51,2	21,6	17,6	11,6	12,0
25,6	9,81	8,92	5,44	5,62
12,8	4,56	4,51	2,67	2,74
6,4	2,18	2,43	1,32	1,28
3,2	1,03	1,26	0,68	0,59
1,6	0,47	0,79	0,32	0,25
0,8	0,22	0,37	0,15	0,13
0,4	0,09	0,18	0,04	0,05
0,2	0,04	0,09	0,02	0,02

A táblázatból jól kitűnik, hogy mindegyik talajban a hozzáadott Cr(III)-pikolinát mennyiségének csökkenésével arányosan csökken a talaj által megkötött króm mennyisége. Az egyensúlyi oldatban mért koncentrációk alapján hasonlóság mutatkozik a humuszos homok- és a réti szolonyec talajok, valamint a típusos réti- és a kilúgzott csernozjom talajok között. Az adszorpciós izotermák felvételéhez az egyensúlyi oldat koncentrációját ábrázoltuk a talajon megkötött króm mennyiségének (q<sub>e</sub>) függvényében (36. ábra), majd a görbéket linearizálva kaptuk az adszorpciós egyeneseket (37. ábra) és számítottuk a vizsgált talajtípusokra vonatkozó adszorpciós paramétereket.



36. ábra: A Cr(III)-pikolinát egyensúlyi oldatkonzentrációi és az adszorbeált anyagmennyiségei közötti összefüggés



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

Az ábrákon feltüntetett görbék lefutásából következtethetünk a különböző típusú adszorpciós helyek együttes jelenlétére. A kilúgzott csernozjom- és a típusos réti talajok adszorpciós egyenesei hasonló meredekségűek, legnagyobb meredekség a réti szolonyec talaj esetében adódott a vizsgált talajok közül. Az egyenesek illesztése után a meredekség (m)- és tengelymetszet (b) értékekből a 3.6.3. pontban ismertetett Langmuir-egyenletek alapján kiszámítottuk az adszorpciós kapacitás (Q) és Langmuir-állandó ( $k_L$ ) értékeket a különböző talajokra, amelyeket a 31. táblázatban tüntetünk fel.

31. táblázat: A Cr(III)-pikolinát adszorpciós izotermáinak számított értékei a vizsgált talajokon

Talajtípus	m	b	Q [mg·kg <sup>-1</sup> ]	k <sub>L</sub> [mg·kg <sup>-1</sup> ]
Humuszos homoktalaj	0,090	0,087	11,5	1,03
Réti szolonyec talaj	0,314	0,015	65,4	20,5
Kilúgzott csernozjom talaj	0,042	0,086	11,7	0,49
Típusos réti talaj	0,052	0,048	21,0	1,10

A táblázat adatai szerint a legnagyobb adszorpciós kapacitás érték a réti szolonyec talajnál jelent meg, a humuszos homok- és a kilúgzott csernozjom talajok által maximálisan megkötött króm mennyiségek közel azonosnak adódtak. A Cr(III)-pikolinát esetén a réti szolonyec talaj hatszor, a típusos réti talaj kétszer nagyobb mennyiséget képes megkötni, mint a humuszos homoktalaj, vagy a kilúgzott csernozjom talaj. Mindezek magyarázatául szolgál, hogy a Cr(III)-vegyületek megkötődését a talaj adszorpciós kapacitása mellett a talaj kémhatása is jelentősen befolyásolja. Gyengén savanyú kémhatásnál (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.

PROKISCH (1997) hasonlóan elvégzett kísérleteiben meghatározta a szervesen kötött króm ionformák adszorpciós kapacitását humuszos homok- és mészeledékes csernozjom talajokon, amelynek adatait a szervesen kötött Cr(III)-pikolinát adataival együtt a 32. táblázat tartalmazza.

32. táblázat: A különböző króm ionformákra meghatározott adszorpciós kapacitás értékek humuszos homok- és csernozjom talajokban

Talajtípus	Q [mg·kg <sup>-1</sup> ]		
	Cr(III)-pikolinát	Cr(III)-klorid	Cr(VI)
Humuszos homoktalaj	11,5	200	23,6
Csernozjom talaj	11,7 <sup>a</sup>	538 <sup>b</sup>	47,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> kilúgzott csernozjom talajra vonatkozó érték, <sup>b</sup> mészeledékes csernozjom talajban mért értékek

A korábbi kísérletből származó adatokat összehasonlítva a jelen adatokkal látható, hogy a szervesen kötött Cr(III)-formából homoktalajon húszszor, csernozjom talajon ötvénszer nagyobb mennyiség kötődik, mint a szerves Cr(III)-forma esetén. A toxikus Cr(VI)-ionforma és a Cr(III)-pikolinát között az előző arányokhoz viszonyítva, egy nagyságrenddel kisebb a különbség, homoktalajon kétszer, csernozjom talajon ötször nagyobb érték mutatkozik.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a Cr(III)-pikolinát kevésbé kötődik a vizsgált talajokon, mint a szervesetlen 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 a Cr(III)-pikolináttal megnövelhető.

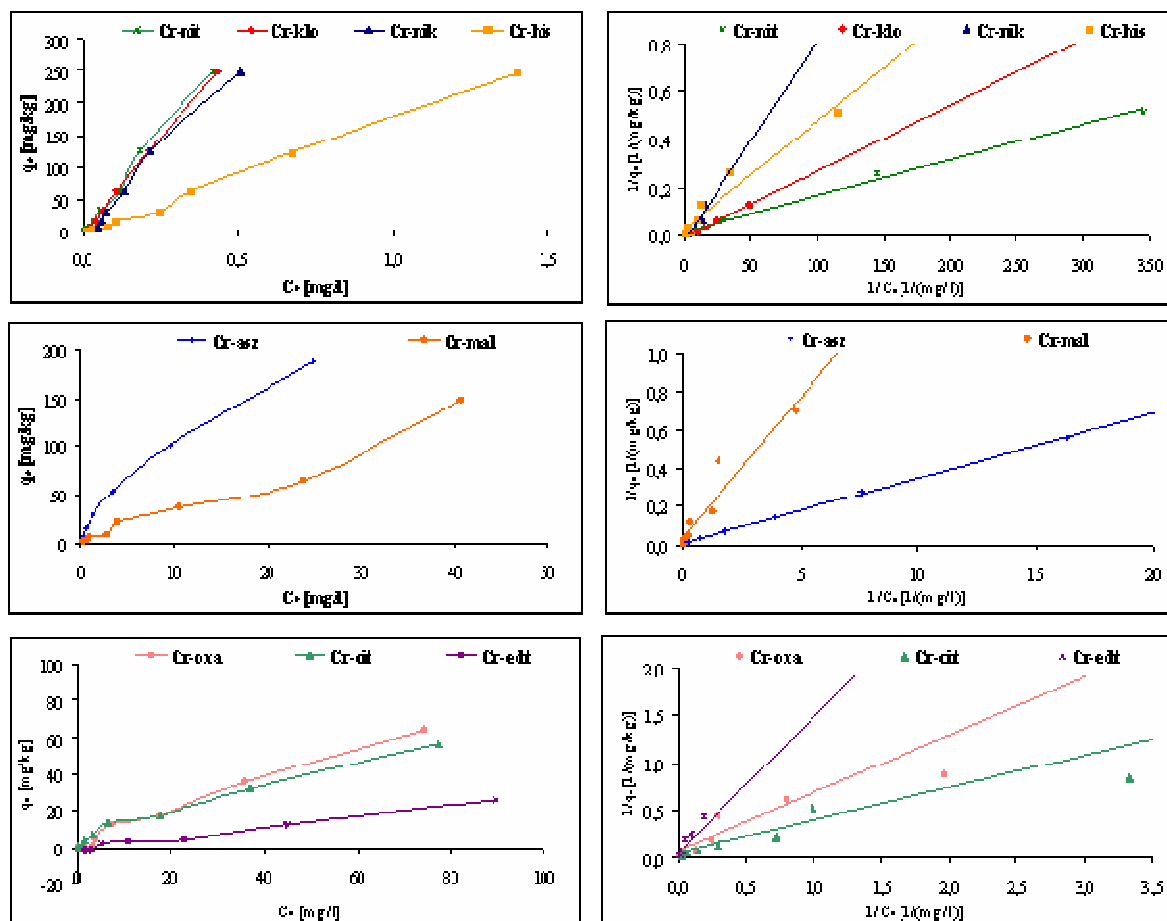
A Cr(III)-pikolinát adszorpciós paramétereinek meghatározásához hasonlóan, további szerves kötésű Cr(III)-komplexek és szervesetlen Cr(III)-vegyületek adszorpcióját vizsgáltuk meg kilúgzott csernozjom talajon, szintén szobahőmérsékleten. Az adszorpciós izotermák felvételéhez szükséges kiindulási ( $C_o$ ) és egyensúlyi ( $C_e$ ) krómkoncentrációkat a 33. táblázat tartalmazza. A táblázatban lévő vegyületek teljes neve és rövidítése a 34. táblázatban található.

33. táblázat: A Cr(III)-komplexek kiindulási- és egyensúlyi oldatkoncentrációi

$C_o$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	$C_e$ [mg·l <sup>-1</sup> ]								
	Cr-nit	Cr-klo	Cr-nik	Cr-his	Cr-asz	Cr-mal	Cr-oxa	Cr-cit	Cr-edte
100	0,419	0,436	0,506	1,40	24,9	40,7	74,3	77,2	89,6
50	0,185	0,212	0,217	0,68	9,53	23,9	35,7	37,1	45,0
25	0,124	0,110	0,136	0,25	3,52	10,6	17,8	17,8	23,0
12,5	0,059	0,070	0,078	0,35	1,36	4,02	7,34	6,89	10,9
6,25	0,033	0,043	0,064	0,11	0,53	2,88	4,17	3,42	5,34
3,13	0,020	0,020	0,053	0,09	0,26	0,81	3,43	1,39	3,20
1,56	0,007	0,020	0,052	0,03	0,13	0,65	1,25	1,01	1,89
0,78	0,003	0,013	0,051	0,01	0,06	0,21	0,51	0,30	1,16

A táblázat adatai alapján a kilúgzott csernozjom talajhoz adott Cr(III)-vegyület mennyiségének csökkenésével egyre kevesebb lesz a talaj által megkötött króm mennyisége. Az egyensúlyi oldatban mért koncentrációk alapján három csoportba sorolhatjuk a vizsgált Cr(III)-vegyületeket. Az első csoportba tartozó Cr(III)-vegyületeknél (Cr-klo, Cr-nit, Cr-nik, Cr-his) lévő kis koncentráció értékek, a Cr<sup>3+</sup>-ionok nagy részének Cr(OH)<sub>3</sub> formájában történő kicsapódására utal. A második csoportban lévő Cr(III)-aszkorbinát és Cr(III)-malonát esetében az egyensúlyi talajkivonatban közepes krómkoncentrációkat mértünk. A harmadik csoportban található Cr(III)-komplexek (Cr-oxa, Cr-cit, Cr-edte) esetében nagyobb egyensúlyi krómkoncentrációk jelentek meg, amelyből a vegyületek nagyfokú stabilitására következtethetünk. A mért egyensúlyi oldatkoncentrációk alátámasztják JAMES és BARTLETT (1983a) 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. A vizsgált Cr(III)-komplex adszorpciós izotermáit és azok linearizált formáit a 38. ábra mutatja be.



38. ábra A vizsgált Cr(III)-komplexek külúgzott csernozjom talajon felvett  $C_e$ - $q_e$  és  $1/C_e$ - $1/q_e$  függvényei

Egy-egy grafikonon az egyensúlyi krómkoncentrációk alapján megállapított csoportokba tartozó – közel azonos egyensúlyi koncentrációjú – Cr(III)-vegyületeket tüntettük fel. Az első csoportban lévő vegyületek adszorpciós izotermái közül hasonló meredekségű görbék adódtak a szerves Cr(III)-vegyületek (Cr-klo, Cr-nit) és a szerves Cr(III)-nikotinát között, a harmadik csoportban pedig a Cr(III)-oxalát és a Cr(III)-citrát esetében. Az ábra jobb oldalán lévő  $C_e$ - $q_e$  összefüggés linearizálása után nem minden esetben kaptunk egyenest (pl. Cr-klo, Cr-mal, Cr-oxa), amely a különböző adszorpciós energiájú kötőhelyek jelenlétére utal a talajban. Az ábrán lévő bal oldali görbék különböző lefutásúak, többnyire S és L alakúak, amelyek leírására a Langmuir-egyenlet alkalmas. Az  $1/C_e$ - $1/q_e$  görbékre illesztett egyenesekből a (14) egyenlet alapján

számított adszorpciós kapacitás (Q) és Langmuir-állandó ( $k_L$ ) értékeket a különböző vegyületekre, valamint az illesztett egyenesek regressziós együtthatóit ( $R^2$ ) a 34. táblázat foglalja össze.

34. táblázat: A vizsgált Cr(III)-komplexek kilúgzott csernozjom talajon meghatározott adszorpciós izotermáinak számított értékei és a regressziós együtthatók

Komplex neve	m	b	Q [mg·kg <sup>-1</sup> ]	$k_L$ [mg·kg <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
Cr(III)-nitrát (Cr-nit)	0,002	0,016	63,3	0,09	0,986
Cr(III)-klorid (Cr-klo) <sup>a</sup>	0,003	0,003	357	1,00	0,996
Cr(III)-nikotinát (Cr-nik) <sup>a</sup>	0,008	0,020	50,5	0,42	0,885
Cr(III)-hisztidinát (Cr-his)	0,005	0,029	34,4	0,15	0,947
Cr(III)-aszkorbinát (Cr-asz)	0,034	0,009	116	3,93	0,999
Cr(III)-malonát (Cr-mal)	0,146	0,038	26,2	3,84	0,909
Cr(III)-oxalát (Cr-oxa)	0,442	0,092	10,8	4,79	0,846
Cr(III)-citrát (Cr-cit)	0,247	0,065	15,3	3,78	0,908
Cr(III)-etilén-diamin-tetraacetát (Cr-edte) <sup>b</sup>	2,15	0,049	20,5	44,1	0,951

<sup>a</sup> a két legkisebb érték kivételével illesztett egyenes adatai, <sup>b</sup> a három legkisebb érték kivételével felvett egyenes paraméterei

A táblázat adatai szerint a kilúgzott csernozjom talaj által maximálisan megkötött króm mennyisége a szervesetlen Cr(III)-klorid esetében adódott a legnagyobb értéknek, ezzel azonos nagyságrendű érték a Cr(III)-aszkorbinátnál 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. A Cr(III)-citrát és a Cr(III)-oxalát adszorpciós kapacitása hasonló a Cr(III)-pikolinátra megállapított értékkel, amelyet a korábbi kísérletben, ugyanezen a talajon határoztunk meg. A szerves Cr(III)-pikolinához képest a szervesetlen Cr(III)-klorid harmincszor, a Cr(III)-nitrát ötször nagyobb mennyiséget képes megkötni a kilúgzott csernozjom talajon, ezért a talajoldatban a szervesetlen Cr(III)-vegyületekből harmincszor, illetve ötször kevesebb van jelen. A Cr(III)-pikolinát adszorpciós kapacitását összehasonlítva a többi szerves Cr(III)-vegyülettel láthatjuk, hogy azonos nagyságrendű értékek adódtak, a komplexképző ligandumtól függően, többnyire kétszer (Cr-mal, Cr-edte), háromszor (Cr-his), vagy négyszer (Cr-nik) nagyobb értékek jelentek meg.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a Cr(III)-pikolinát képződése talajban lassú folyamat, a vizsgált talajokban több hétig ment végbe. A Cr(III)-vegyületek adszorpciójának vizsgálata során láthattuk, hogy a szerves és a szerves formák adszorpciós kapacitása egymástól jelentősen eltér. A szerves Cr(III)-komplexek egy nagyságrenddel rosszabbul adszorbeálódtak a vizsgált talajokon a szerves Cr(III)-vegyületekhez képest. Az adszorpciót jelentősen befolyásolta a kémhatás, a komplexben lévő csoportok jellege és száma, valamint a talaj adszorpciós helyeinek száma és energiája. A talajoldat krómtartalma szerves Cr(III)-pikolináttal és Cr(III)-oxaláttal növelhető.

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

A növények kis krómtartalma egyrészt a Cr(III)-ionok rossz oldhatósága, másrészt a növényen belüli kismértékű transzlokációja miatt következik be. A talajhoz adott szerves savak, vagy komplexképző vegyületek elősegítik a króm oldható formába való alakulását, ezáltal nagyobb mennyiségű króm válik a növények számára felvehetővé. A növények krómtartalmának növelésére – a különböző Cr(III)-vegyületek adszorpciója ismeretében – alkalmasnak bizonyult a Cr(III)-pikolinát, amelynek hatását a növények krómfelvételére a takarmányretek és a komatsuna esetében vizsgáltuk meg. Emellett a pikolinsav által kifejtett hatást hasonló módon beállított kísérletben tanulmányoztuk.

##### **4.4.1. Krómfelvétel vizsgálata takarmányretek jelzőnövényvel**

A 3.7.1. pontban leírt tenyészedényes kísérletben a humuszos homoktalajba növekvő dózisban juttattunk ki szerves (Cr(III)-pikolinát) és szerves Cr(III)-vegyületeket ( $\text{CrCl}_3$ ), valamint pikolinsavat, amelynek hatását a takarmányretek növény krómfelvételére vizsgáltuk meg.

A természetközégeként használt humuszos homoktalaj összes krómtartalma a tenéyzidő alatt 20-30 %-kal csökkent a különböző kezelések hatására. Nagyobb mértékű csökkenés a talaj krómtartalmában a nagy koncentrációjú ( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) kombinált kezelés ( $\text{CrCl}_3$  és pikolinsav), illetve a nagy dózisú ( $100\text{-}200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Cr(III)-pikolinát kezeléseknél mutatkozott. Az egyes kezelések nem befolyásolták jelentősen a talaj kémhatását, amely a kísérlet ideje alatt a gyengén lúgos tartományban maradt ( $\text{pH}=7,80\pm 0,15$ ).

A Cr(III)-klorid (Cr), pikolinsav (PS) és ezek együttes alkalmazásának hatására mért krómkoncentrációkat a takarmányretek növény gyökerében és hajtásában a 35. táblázat tartalmazza.

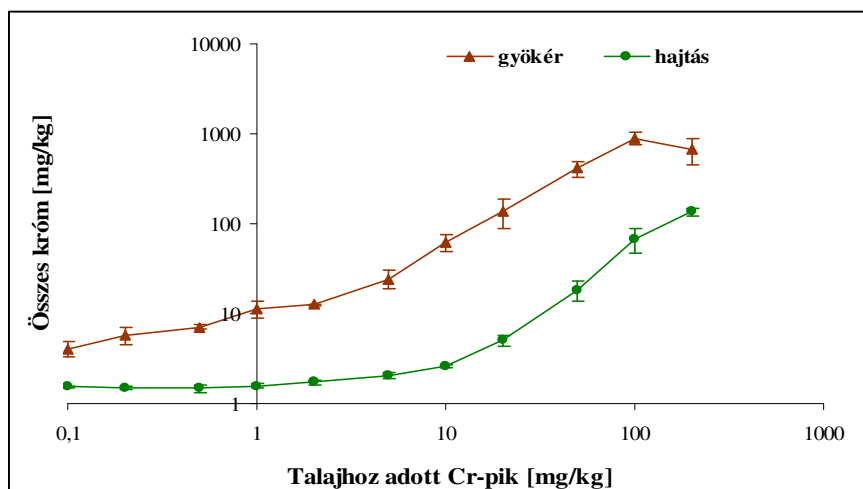
35. táblázat: A  $CrCl_3$ , a pikolinsav és ezek együttes alkalmazásának hatására mért króm mennyisége a takarmányretek különböző növényi szerveiben (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 1999)

Kezelés	Összes króm [ $mg \cdot kg^{-1}$ ]	
	Takarmányretek (gyökér)	Takarmányretek (hajtás)
Kontroll	7,08 <sup>a</sup>	1,38 <sup>a</sup>
1 $mg \cdot kg^{-1}$ Cr	11,5 <sup>a</sup>	0,87 <sup>a</sup>
10 $mg \cdot kg^{-1}$ Cr	40,3 <sup>b</sup>	1,81 <sup>a</sup>
100 $mg \cdot kg^{-1}$ Cr	222 <sup>b</sup>	9,28 <sup>b</sup>
7 $mg \cdot kg^{-1}$ PS	3,58 <sup>a</sup>	0,73 <sup>a</sup>
70 $mg \cdot kg^{-1}$ PS	3,58 <sup>a</sup>	0,51 <sup>a</sup>
700 $mg \cdot kg^{-1}$ PS	3,60 <sup>a</sup>	1,19 <sup>a</sup>
1 $mg \cdot kg^{-1}$ Cr + 7 $mg \cdot kg^{-1}$ PS	8,48 <sup>a</sup>	0,67 <sup>a</sup>
10 $mg \cdot kg^{-1}$ Cr + 70 $mg \cdot kg^{-1}$ PS	48,4 <sup>a</sup>	1,52 <sup>a</sup>
100 $mg \cdot kg^{-1}$ Cr + 700 $mg \cdot kg^{-1}$ PS	479 <sup>b</sup>	51,1 <sup>b</sup>

Az egyes betűindexek a Tukey-féle b-teszt alapján elvégzett statisztikai értékelés eredményeit jelentik, amely szerint az azonos betűvel jelölt értékek egymástól statisztikailag nem függetlenek ( $P=0,05$ ) az egyes kezeléseken belül.

A különböző kezelések során a talajhoz növekvő mennyiségben hozzáadott Cr(III)-vegyületek hatására a takarmányretek növény gyökér- és hajtás részeiben egyre nagyobb krómkoncentráció jelent meg a kontrollhoz képest. A nagy dózisú ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) kombinált kezelés hatására ( $CrCl_3$  és pikolinsav együttes alkalmazása) a gyökérben kétszer, a hajtásban négyszer több króm mutatható ki az azonos koncentrációjú  $CrCl_3$  kezeléshez viszonyítva. A kombinált kezelés serkentette a króm gyökérből hajtásba történő transzlokációját. A növényi szervekben 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 szervek krómtartalma, vagyis a talajban eredetileg jelenlévő Cr(III)-ionokkal feltételezhetően nem képződik Cr(III)-pikolinát a vizsgált koncentrációban.

A talajhoz növekvő koncentrációban hozzáadott, frissen készített Cr(III)-pikolinát (Cr-pik) komplex hatására megjelenő krómkoncentrációkat a takarmányretek különböző növényi szerveiben a 39. ábra mutatja, amelyen a tengelyeket logaritmus skálán tüntettük fel.

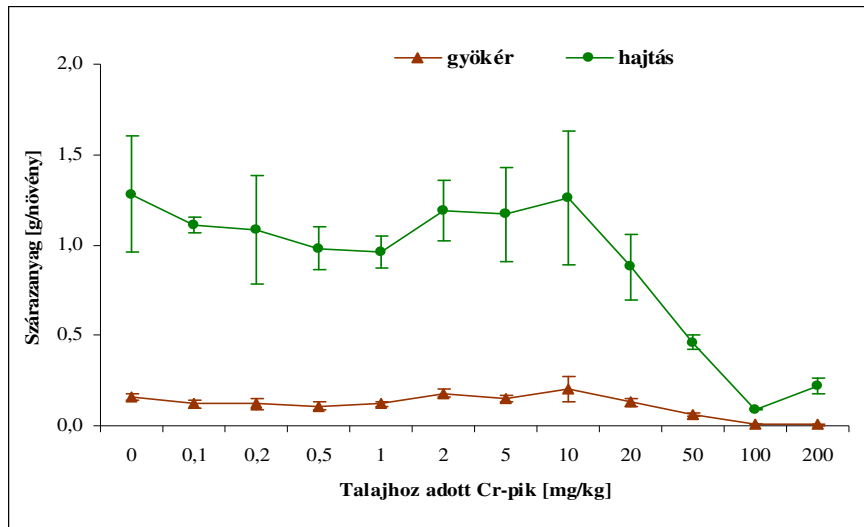


39. ábra: A különböző koncentrációkban kijuttatott Cr(III)-pikolinát hatása a takarmányretek krómkumulációjára (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 1999)

Az ábrán jól látszik, hogy a kezdetben kis koncentrációkban alkalmazott Cr(III)-pikolinát lassú növekedést eredményez a növényi szervek krómtartalmában. 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.

A nagy koncentrációban ( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) alkalmazott kezeléseket a kontrollhoz viszonyítva láthatjuk, hogy a takarmányretek gyökerében a szerves CrCl<sub>3</sub> önmagában nyolcvanszor, a hajtásban tízszer, pikolinsavval együtt alkalmazva a gyökérben százötvenszor, a hajtásban negyvenszer, a szerves Cr(III)-pikolinát a gyökérben százötvenszer, a hajtásban pedig ötvenszer több krómot eredményezett.

Az egyes kezelések toxikus hatását a takarmányretek növény biomassza hozama alapján állapíthatjuk meg, amelyet a különböző koncentrációjú Cr(III)-pikolinát kezeléseknél a 40. ábra mutat be.



40. ábra: A különböző koncentrációkban kijuttatott Cr(III)-pikolinát hatása a takarmányretek szárazanyag hozamára (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 1999)

A talajba  $0,1-200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  koncentráció tartományban kijuttatott Cr(III)-pikolinát hatására a takarmányretek növény szárazanyag produkciója  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dóziséig nem változik jelentősen, további koncentrációnövelés esetén azonban nagymértékben lecsökken. Hasonló mértékű negatív hatást a szárazanyag-termelésben a nagy dózisu ( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) kombinált ( $\text{CrCl}_3$  és pikolinsav együttes alkalmazása) esetén figyelhattunk meg. A  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dózissnál nagyobb mértékű Cr(III)-pikolinát kezelések fitotoxikus hatást gyakoroltak a tesztnövényre, amely a szárazanyag akkumuláció visszaesése mellett az egyes növényi szervek elváltozásában nyilvánult meg. A krómmérgezés tünetei jelentkeztek ezeken a növényeken; azaz a gyengén fejlett gyökérszövet barnás színeződését, a szárak lilás színeződését, valamint a kisméretű és sötétzöld levelek megjelenését figyelhattuk meg.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a szerves Cr(III)-pikolináttal az takarmányretek krómfelvétele, az egyes növényi szervek krómtartalma és a króm növényen belüli transzlokációja nagyobb mértékben növelhető, mint szervetlen Cr(III)-klorid kijuttatás esetében. A szervetlen Cr(III)-klorid mellett jelenlévő pikolinsav szintén elősegítette a takarmányretek krómfelvételét a talajból, amely a Cr(III)-pikolinát képződésére utal.

#### 4.4.2. Krómfelvétel vizsgálata takarmányretek és komatsuna jelzőnövényekkel

A 3.7.2. pontban leírt tenyészedényes kísérletben szervetlen és szerves Cr(III)-vegyületek, valamint komplexképző ligandumok hatását vizsgáltuk a humuszos homoktalajon nevelt takarmányretek és komatsuna növények krómfelvételére. Az előző pontban ismertetett tenyészedényes kísérlethez képest alapvető eltérés, hogy a Cr(III)-vegyületet ( $\text{CrCl}_3$ ) és a komplexképző ligandumokat (PS–pikolinsav, EDTE–etiléndiamin-tetraecetsav) nem egyszerre adtuk a talajhoz, illetve természetközégeként a humuszos homoktalaj (HH) mellett, mesterségesen (BGYÜ–krómtartalmú bőrgyári szennyvízüledékkel, GSZT–galvániszappal) szennyezett talajokat alkalmaztunk.

A szerves és szervetlen Cr(III)-vegyületek és komplexképzők hatását a takarmányretek (TR) és komatsuna (K) növények krómfelvételére a kísérlet végén, az alkalmazott talajok különböző kivonataiban mért krómtartalom alapján hasonlítottuk össze, amelynek eredményeit a 36. táblázat tartalmazza.

36. táblázat: A szennyezetlen és szennyezett talajok cc. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  oldható (összes), Lakanen-Erviö módszerrel oldható (LE) és  $\text{CaCl}_2$  által oldható krómtartalma a különböző kezeléseknél a kísérlet végén (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

Talaj	1. kezelés	2. kezelés	Teszt-növény	Cr [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]		
				Összes	LE	$\text{CaCl}_2$
HH	Kontroll	–	TR	10,5 <sup>a</sup>	<1	<0,01
HH	10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	–	TR	19,2 <sup>ab</sup>	1,20 <sup>a</sup>	<0,01
HH	10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	4x70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ PS	TR	20,4 <sup>ab</sup>	1,25 <sup>a</sup>	<0,01
HH	–	4x10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr-pik	TR	39,0 <sup>b</sup>	3,56 <sup>b</sup>	0,11
HH	100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	–	TR	109 <sup>a</sup>	8,43 <sup>a</sup>	<0,01
HH	100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	1x700 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ PS	TR	109 <sup>a</sup>	8,00 <sup>a</sup>	0,03
HH	100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	1x700 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ EDTE	TR	109 <sup>a</sup>	8,44 <sup>a</sup>	0,22
HH	Kontroll	–	K	10,6 <sup>a</sup>	<1	<0,01
HH	100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	–	K	109 <sup>b</sup>	9,00 <sup>a</sup>	<0,01
HH	100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	1x700 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ PS	K	109 <sup>b</sup>	9,46 <sup>a</sup>	0,16
HH	2,5 % BSZÜ	–	TR	1024 <sup>a</sup>	<1	<0,01
HH	2,5 % BSZÜ	1x700 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ PS	TR	1121 <sup>a</sup>	<1	<0,01
HH	2,5 % BSZÜ	4x700 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ PS	TR	1120 <sup>a</sup>	<1	<0,01
GSZT	Kontroll	–	TR	121 <sup>a</sup>	2,37 <sup>a</sup>	<0,01
GSZT	–	1x700 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ PS	TR	124 <sup>a</sup>	2,38 <sup>a</sup>	<0,01
GSZT	–	4x700 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ PS	TR	127 <sup>a</sup>	2,62 <sup>a</sup>	<0,01

Az egyes betűindexek a Tukey-féle b-teszt alapján elvégzett statisztikai értékelés eredményeit jelentik, amely szerint az azonos betűvel jelölt értékek egymástól statisztikailag nem függetlenek ( $P=0,05$ ) az egyes kezeléseken belül.

A kis- ( $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) és nagy dózisban ( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) alkalmazott  $\text{CrCl}_3$  és bőrgyári szennyvízüledékkel (2,5 % BGYÜ) történt kezelések megnövelték a talajok összes ( $\text{cc.HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  oldható) krómtartalmát a kezeletlen (kontroll) talajhoz képest. A különböző kivonatokban mért krómkoncentrációkat összehasonlítva láthatjuk, hogy a talajok Lakanen-Erviö módszerrel oldható króm (LE-króm) mennyisége tízszer, a  $\text{CaCl}_2$  által oldható króm koncentrációja ezerszer kisebb érték az összes krómhoz viszonyítva. A komplexképző ligandumok (pikolinsav, etilén-diamin-tetraecetsav) alkalmazása nem okozott statisztikailag szignifikáns növekedést a talajok összes és könnyen oldható krómtartalmában. A nagy dózisú  $\text{CrCl}_3$  pikolinsavval történő együttes kezelése mindkét növényfaj esetében megnövelte a talaj krómtartalmát. A pikolinsav és az EDTE hatását összehasonlítva a nagy dózisú kezelés esetén láthatjuk, hogy az EDTE által okozott növekedés a talaj  $\text{CaCl}_2$  által oldható krómtartalmában egy nagyságrenddel nagyobb, mint a pikolinsav hatása takarmányretek növény esetén. A szerves Cr(III)-pikolináttal többször öntözött takarmányretek kultúrájánál a talaj könnyen oldható krómtartalma többszörösére növekedett a szervesetlen kezeléshez képest. A bőrgyári szennyvízüledékkel kevert talajok könnyen oldható krómtartalma a nagy mennyiségű krómszennyezés ellenére kicsi maradt, amely a többszöri pikolinsavval való öntözések hatására sem emelkedett a kimutatási határ felé a takarmányretek növény esetében. A galvániszappal szennyezett talajban mért LE-króm mennyisége nagyobb, mint a bőrgyári szennyvízüledékkel mesterségesen szennyezett talajban lévő mennyiség. A kimutatási határ alatt lévő  $\text{CaCl}_2$  által oldható krómtartalom nem változott a pikolinsav kijuttatás hatására a galvániszappal szennyezett talajnál sem.

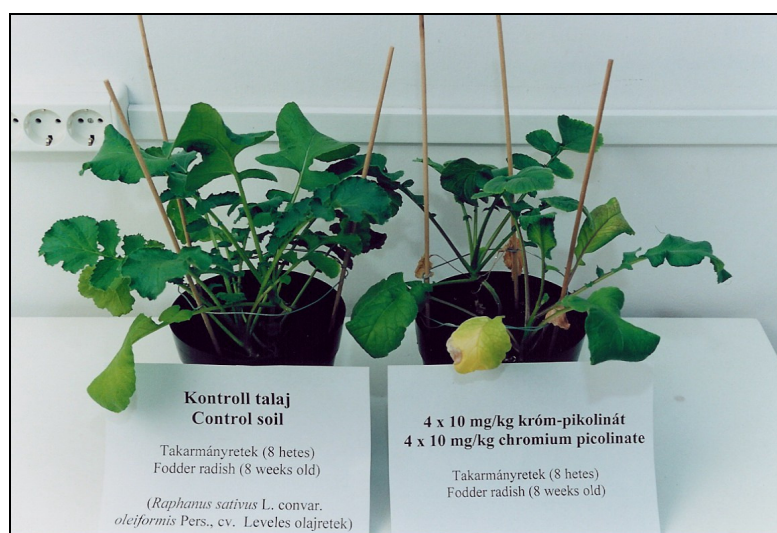
A takarmányretek és komatsuna növények gyökerében és hajtásában a kis- ( $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) és nagydózisú ( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  $\text{CrCl}_3$  (Cr), pikolinsav (PS), Cr(III)-pikolinát (Cr-pik) és etilén-diamin-tetraecetsav (EDTE) hatására mért krómkoncentrációkat a 37. táblázat foglalja össze.

37. táblázat: A takarmányretek és a komatsuna növények krómtartalma a  $\text{CrCl}_3$ , pikolinsav,  $\text{Cr(III)}$ -pikolinát és EDTE kezelések hatására (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

1. kezelés	2. kezelés	Összes króm [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]			
		Takarmány- retek (gyökér)	Takarmány- retek (hajtás)	Komatsuna (gyökér)	Komatsuna (hajtás)
Kontroll	–	2,97 <sup>a</sup>	0,38 <sup>a</sup>	5,38 <sup>a</sup>	0,34 <sup>a</sup>
10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	–	37,6 <sup>a</sup>	0,97 <sup>a</sup>	–	–
10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	4x70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ PS	45,6 <sup>a</sup>	1,07 <sup>a</sup>	–	–
–	4x10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr-pik	206 <sup>b</sup>	17,0 <sup>b</sup>	–	–
100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	–	425 <sup>a</sup>	11,9 <sup>a</sup>	952 <sup>b</sup>	21,9 <sup>b</sup>
100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	1x700 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ PS	462 <sup>ab</sup>	30,4 <sup>b</sup>	903 <sup>b</sup>	44,5 <sup>c</sup>
100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr	1x700 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ EDTE	611 <sup>b</sup>	32,9 <sup>b</sup>	–	–

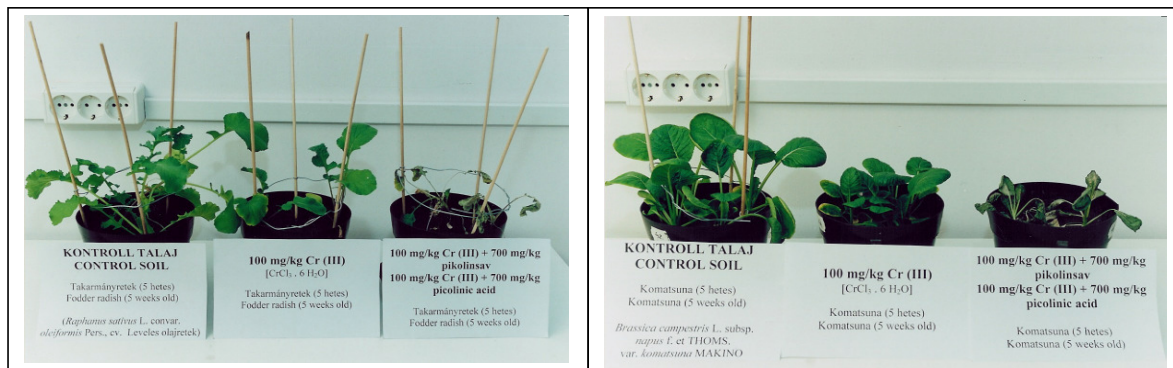
Az egyes betűindexek a Tukey-féle b-teszt alapján elvégzett statisztikai értékelés eredményeit jelentik, amely szerint az azonos betűvel jelölt értékek egymástól statisztikailag nem függetlenek ( $P=0,05$ ) az egyes kezeléseken belül.

A humuszos homoktalajhoz kis dózisban ( $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) adott  $\text{CrCl}_3$  megemelte a takarmányretek gyökerének és hajtásának krómtartalmát a kontrollhoz képest, ez azonban nem bizonyult statisztikailag szignifikánsnak. Ezt a kezelést pikolinsavas öntözéssel kiegészítve, nem mobilizálódott jelentős mennyiségű króm a talajból. Az öntözéssel többször, kismennyiségben kijuttatott  $\text{Cr(III)}$ -pikolinát hatására a takarmányretek gyökerében hetvenszer, hajtásában negyvenötször nagyobb krómkoncentráció jelent meg a kezeletlen kultúra krómtartalmához képest (41. ábra).



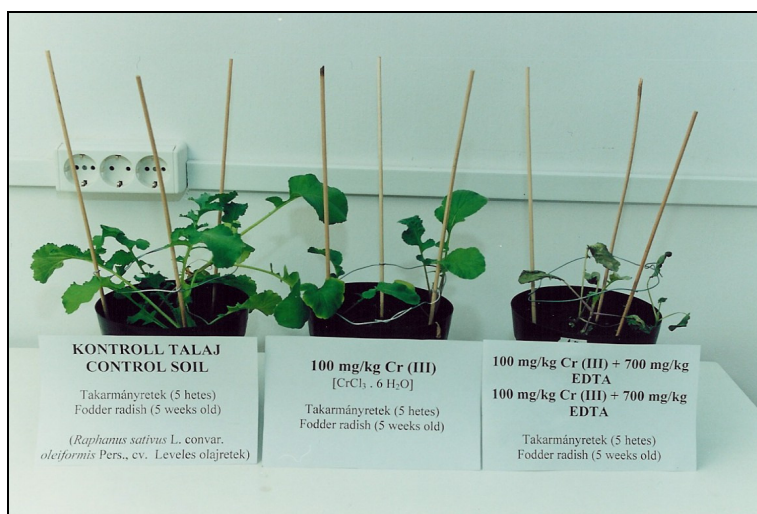
41. ábra: A kezelés nélküli és a kisdózisban többször ( $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) kijuttatott  $\text{Cr(III)}$ -pikolinát hatása a takarmányretek növényre (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

A nagy dózisú ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )  $\text{CrCl}_3$  pikolinsavval kombinált kezelése mindkét növényfaj esetében megnövelte a króm transzlokációját, amelynek hatására a takarmányretek hajtásában két és félszer, a komatsuna hajtásában kétszer nagyobb mennyiségű króm jelent meg a  $\text{CrCl}_3$  önmagában történt kijuttatásához képest (42. ábra).



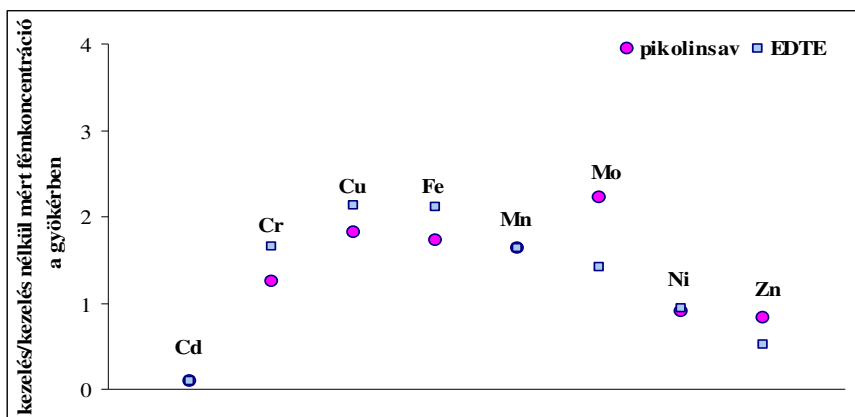
42. ábra: A kezelés nélküli, a nagy dózisú egyszerű ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CrCl}_3$ ) és kombinált ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CrCl}_3$  és  $700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pikolinsav) kezelések hatása a takarmányretek és a komatsuna növényekre (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

Mindezek alátámasztják az első tenyészedényes kísérlet eredményeit, amely szerint a talajhoz nagy koncentrációban adott  $\text{CrCl}_3$  és pikolinsav hatására  $\text{Cr(III)}$ -pikolinát képződik a talajban, amelyet a növények nagyobb mennyiségben képesek felvenni. A nagy koncentrációjú ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )  $\text{CrCl}_3$ -dal együtt kijuttatott EDTE a pikolinsavhoz hasonló hatást fejtett ki (43. ábra).

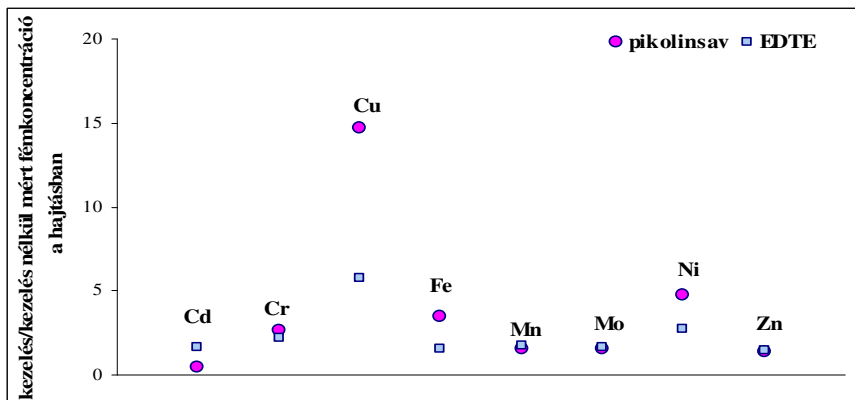


43. ábra: A kezelés nélküli, a nagy dózisú egyszerű ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CrCl}_3$ ) és kombinált ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CrCl}_3$  és  $700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  EDTE) kezelések hatása a takarmányretek növényre (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

A pikolinsav és az etilén-diamin-tetraecetsav komplexképző ligandumok nem specifikusak a krómra, ezért a takarmányretek fémtartalmára kifejtett hatásukat együtthatók alapján hasonlíthatjuk össze, amelyeket a nagy dózisú kombinált ( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ CrCl}_3 + 1 \times 700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ligandum) és az önmagában alkalmazott  $\text{CrCl}_3$  kezelésekben mért koncentrációk hányadosaként számítottunk ki. A takarmányretek gyökerére vonatkozó értékeket a 44. ábra, a hajtás esetében meghatározott együtthatókat a 45. ábra mutatja be.



44. ábra: A pikolinsav és az EDTE komplexképző ligandumok hatása a takarmányretek gyökerének fémtartalmára (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)



45. ábra: A pikolinsav és az EDTE komplexképző ligandumok hatása a takarmányretek hajtásának fémtartalmára (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

A nagy koncentrációjú ( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  $\text{CrCl}_3$  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 hatása a nagy koncentrációjú ( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  $\text{CrCl}_3$  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 nagy krómtartalmú börgyári szennyvízüledékkel (BGYÜ) szennyezett humuszos homoktalajban (HH) és a galvániszappal szennyezett talajban (GSZT) nevelt takarmányretek növények gyökerében és hajtásában mért krómkoncentrációkat a 38. táblázat foglalja össze.

38. táblázat: A takarmányretek növényi szerveinek krómtartalma a börgyári szennyvízüledékkel és galvániszappal szennyezett talajokon (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

Talaj	1. kezelés	2. kezelés	Összes króm [mg kg <sup>-1</sup> ]	
			Takarmányretek (gyökér)	Takarmányretek (hajtás)
HH	2,5 % BGYÜ	–	23,2 <sup>a</sup>	1,29 <sup>a</sup>
HH	2,5 % BGYÜ	1x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	38,8 <sup>a</sup>	1,03 <sup>a</sup>
HH	2,5 % BGYÜ	4x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	84,7 <sup>a</sup>	2,02 <sup>a</sup>
GSZT	Kontroll	–	29,6 <sup>a</sup>	0,48 <sup>a</sup>
GSZT	–	1x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	18,1 <sup>a</sup>	0,54 <sup>a</sup>
GSZT	–	4x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	28,5 <sup>a</sup>	0,80 <sup>a</sup>

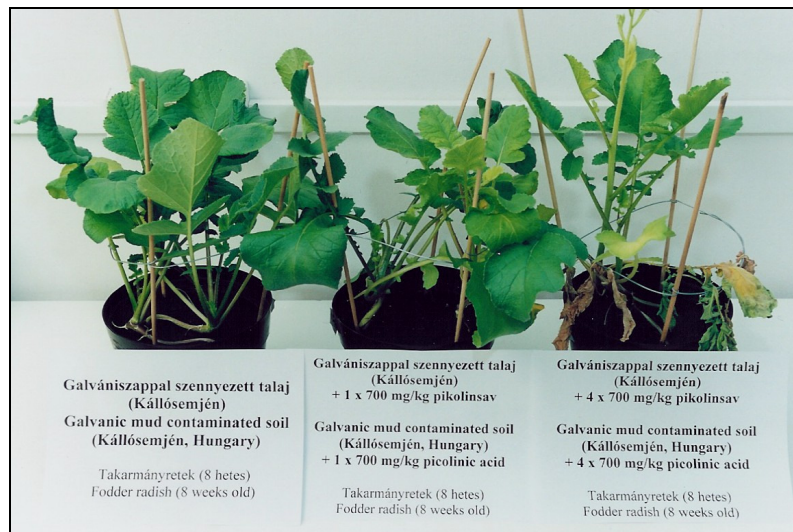
Az egyes betűindexek a Tukey-féle b-teszt alapján elvégzett statisztikai értékelés eredményeit jelentik, amely szerint az azonos betűvel jelölt értékek egymástól statisztikailag nem függetlenek ( $P=0,05$ ) az egyes kezeléseken belül.

A börgyári szennyvízüledékkel kevert talajba egy alkalommal kijuttatott pikolinsav nem volt hatással a takarmányretek krómfelvételére (46. ábra). A pikolinsav négyszer történő kijuttatása megnövelte ugyan a króm mennyiségét a takarmányretek hajtásában, ez a hatás azonban nem bizonyult statisztikailag szignifikánsnak.



46. ábra: A kezelés nélküli, a nagy dózisú egyszerű ( $100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CrCl}_3$ ) és kombinált ( $100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CrCl}_3$  és  $700 \text{ mg kg}^{-1}$  pikolinsav) kezelések hatása a bőrgyári szennyvízüledékkel kevert talajon nevelt takarmányretek növényre (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

A galvániszappal szennyezett talaj esetén az egyszer vagy többször alkalmazott pikolinsav nem segítette elő jelentősen a króm felvételét és akkumulációját a takarmányretek gyökerében és hajtásában (47. ábra).



47. ábra: A kezelés nélküli, a nagy dózisú egyszerű ( $100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CrCl}_3$ ) és kombinált ( $100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CrCl}_3$  és  $700 \text{ mg kg}^{-1}$  pikolinsav) kezelések hatása a galvániszappal szennyezett talajon nevelt takarmányretek növényre (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

A különböző kezelések krómakkumulációra kifejtett hatását a takarmányretek és komatsuna gyökerében és hajtásában, a növényben és a talajban mért krómkoncentráció egymáshoz viszonyított aránya alapján vizsgáltuk meg. A króm növényen belüli szállítását a hajtásban mért és a teljes növény króm mennyiségének hányadosa alapján kiszámított transzport index szerint jellemeztük. A tenyészedényes kísérletben beállított kezelések hatását a takarmányretek és komatsuna növényekre a 3.7.2. pontban meghatározott koncentráció hányados (CR), illetve transzport index (TI) értékek alapján hasonlítottuk össze, amelyet a 39. táblázat tartalmaz.

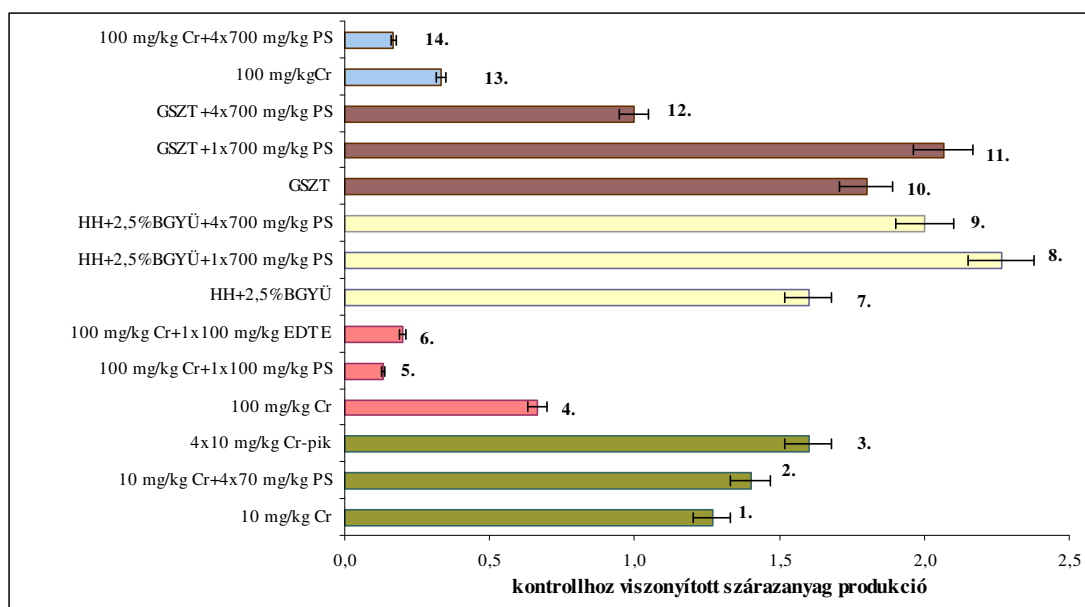
39. táblázat: Krómra vonatkozó koncentráció hányadosok és transzport indexek a különbözőféle kezelést kapott talajokon fejlődött takarmányretek és komatsuna kultúrákban (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

Talaj	1. kezelés	2. kezelés	Teszt-növény	CR		TI
				Gyökér	Hajtás	
HH	Kontroll	–	TR	28	4	11,3
HH	10 mg·kg <sup>-1</sup> Cr	–	TR	196	5	2,5
HH	10 mg·kg <sup>-1</sup> Cr	4x70 mg·kg <sup>-1</sup> PS	TR	224	5	2,3
HH	–	4x10 mg·kg <sup>-1</sup> Cr-pik	TR	528	44	7,6
HH	100 mg·kg <sup>-1</sup> Cr	–	TR	390	11	2,7
HH	100 mg·kg <sup>-1</sup> Cr	1x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	TR	424	28	6,2
HH	100 mg·kg <sup>-1</sup> Cr	1x700 mg·kg <sup>-1</sup> EDTE	TR	561	24	4,2
HH	Kontroll	–	K	51	3	5,9
HH	100 mg·kg <sup>-1</sup> Cr	–	K	872	20	2,2
HH	100 mg·kg <sup>-1</sup> Cr	1x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	K	828	41	4,7
HH	2,5 % BGYÜ	–	TR	3	0,2	5,3
HH	2,5 % BGYÜ	1x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	TR	4	0,1	2,3
HH	2,5 % BGYÜ	4x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	TR	8	0,2	2,3
GSZT	Kontroll	–	TR	24	0,4	1,6
GSZT	–	1x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	TR	15	0,4	2,8
GSZT	–	4x700 mg·kg <sup>-1</sup> PS	TR	23	0,5	2,7

A táblázat adatai megerősítik korábbi megállapításainkat, amely szerint a többször kijuttatott pikolinsav mobilizálta a krómot, elsősorban a talajba mesterségesen bevitt szervesen CrCl<sub>3</sub> kezeléseknél. Míg ez a mobilizáló hatás a börtgyári szennyvízüledékkel kevert talajnál kismértékben jelentkezett, a galvániszappal szennyezett talajnál elhanyagolható mértékű volt. A többször kijuttatott szerves Cr(III)-pikolinát többszörösére növelte a króm koncentráció arányát a takarmányretek gyökerében és hajtásában. Az EDTE a pikolinsavhoz hasonló mértékben növelte a takarmányretek krómfelvételét, amelyet a közel azonos koncentráció hányadosok is kifejeznek. A takarmányretek és komatsuna növényekben a króm szállítása kismértékű, a hajtás

krómtartalma néhány százalékát teszi ki a növény teljes krómtartalmának. A nagy dózisban ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) alkalmazott pikolinsav megnövelte a króm szállítását a takarmányretek gyökeréből a hajtásba, míg a kis koncentrációjú ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) kezelésnél ez a hatás nem volt megfigyelhető. A kis koncentrációban ( $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) többször kijuttatott Cr(III)-pikolinát elősegítette a króm szállítását a takarmányretek növényben. A pikolinsav hatására a börgyári szennyvízüledékkel kevert talajon nevelt takarmányretekben lecsökkent, a galvániszapot tartalmazó talajban fejlődött kultúrában pedig növekedett a króm növényen belüli transzlokációja.

A takarmányretek és komatsuna növények különböző kezelésekre hatására kialakult szárazanyag hozamát a kontrollhoz viszonyítva a 48. ábra mutatja be.



48. ábra: A teszt növények kontrollhoz viszonyított biomassza produkciója a különböző kezelésekre hatására (tenyészedényes kísérlet, Nyíregyháza, 2000)

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 előállításának csökkenése figyelhető meg, a pikolinsav (5. oszlop) és EDTE (6. oszlop) egyszeri kijuttatása megállította a növények fejlődését, a növények elpusztultak. A viszonylag nagy krómtartalmú börgyári szennyvízüledékkel kevert talajon nevelt (7-9. oszlop), valamint a galvániszappal szennyezett talajon fejlődött takarmányretek növények esetében (10-12. oszlop) a talaj nagyobb fémtartalma nem zavarta meg a növény szárazanyag felhalmozását a kontroll kezeléséhez képest. A

pikolinsav többszöri kijuttatása fitotoxikusnak bizonyult a szennyezett talajokon nevelt növényekre. A nagy dózisu krómadagolás önmagában és pikolinsavval kiegészítve a komatsuna szárazanyag hozamát (13-14. oszlop) jelentős mértékben csökkentette kontroll kezeléshez viszonyítva.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a pikolinsav, a talajhoz nagy koncentrációban adott szerves Cr(III)-vegyület esetében megnövelte a króm felvételét és transzlokációját a vizsgált növényekben. Feltehetően a talajban vízoldható Cr(III)-pikolinát képződik, amely nagyobb mennyiségben van jelen a talajoldatban, mint a  $Cr^{3+}$ -ion, ezért a növények könnyebben veszik fel és a szerves vegyület jobban szállítódik a növényen belül. Az EDTE a pikolinsavhoz hasonló hatást fejtett ki, elősegítette a króm akkumulációját és a növényen belüli szállítását. A pikolinsav és az EDTE a króm mellett a talajban jelenlévő fémek felvételére (pl. Cu, Fe, Ni, Mo) szintén pozitív hatást gyakorolt.

## 7. Következtetések

Az előző fejezetekben leírt vizsgálatok négy témakör köré csoportosíthatóak, amelyek a talajok krómtartalmát befolyásoló tényezők vizsgálatával, az antropogén eredetű krómszennyezés mértékének megállapításával, a különböző szerves Cr(III)-komplexek adszorpciós izotermáinak meghatározásával, valamint a Cr(III)-pikolinát növények krómfelvételére gyakorolt hatásának elemzésével foglalkoztak. Az elvégzett kísérletek és vizsgálatok alapján az alábbi következtetések vonhatók le.

### I. A magyarországi talajok krómtartalma és a befolyásoló talajtulajdonságok

A Talajvédelmi Információs és Monitoring rendszer (TIM) keretében elvégzett vizsgálatok szerint Magyarország északkeleti megyéinek talajaiban mért összes (cc.  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  oldható) króm mennyisége minden esetben a szennyezettségi határérték ( $75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) alatt található, átlagosan  $20\text{-}25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . A mezőgazdasági termelés alá vont és az azon kívül eső területek nem rendelkeznek toxikus, vagy potenciálisan toxikussá váló króm mennyiséggel. Az egyes talajképző folyamatok (kilúgozás, agyagosodás, agyagbemosódás, agyagszétesés) hatására megjelenő krómmennyiségek a különböző talajszintekben jelentősen nem térnek el az átlagértéktől, a felszín alatti és a talajképző kőzethez közeli talajrétegek tartalmazzak nagyobb mennyiségű krómot. A talajképző kőzet kovasav- és kvarctartalma, valamint az agyagásványok mennyisége határozza meg a kialakult talajok krómtartalmát. Az agyagtartalom növekedése és a kevésbé savanyú kőzetek fokozottabb mállása miatt növekszik a talajok krómtartalma.

A különböző főtypusba tartozó TIM talajok krómtartalmát alapvetően befolyásolja az agyagfrakció mennyisége és a humusztartalom. Nagyobb krómkoncentráció a nagyobb agyag- és humusztartalom esetén, valamint semleges kémhatás mellett jellemző (láp-, kőzethatású-, réti- öntés- és lejtőhordalék talajok), míg a pH-, az agyag- és humuszfrakció csökkenésével kisebb krómértékek várhatók (csernozjom-, szikes-, barna erdő-, váztalajok). 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 homoktextúrájú talajokban mért króm mennyisége.

A vizsgált TIM talajok Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalma (LE-króm) átlagosan  $0,10-0,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , amely az összes krómtartalomhoz viszonyítva két nagyságrenddel kisebb értékeket mutat. A mezőgazdasági művelés alatt álló talajok LE-króm mennyisége tájékoztatást nyújt a rajtuk termesztett élelmiszer növények krómterheléséről, ezáltal hozzájárul az élelmiszerbiztonság növeléséhez. A talajok Lakanen-Erviö módszerrel kivont krómtartalmára vonatkozó jogi szabályozás jelenleg még nincs érvényben, a KÁDÁR (1998) által javasolt ideiglenes határérték szerint a mérési eredmények a háttérértéket ( $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) sem haladják meg. A LE-króm és az összes krómkoncentráció egymással nem áll összefüggésben. A Lakanen-Erviö módszerrel oldható krómtartalom elsősorban a mésztartalomtól, kisebb mértékben a kémhatástól függ, a kötöttséggel valamint a talajok agyag- és homokfrakciójával nem mutat összefüggést.

## **II. A magyarországi talajok ritkaföldfém-tartalma és a normalizációs eljárások**

Az északkeleti megyék területéről származó TIM talajok  $\text{cc. HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  roncsolással előkészített mintáiból a szkandiumcsoport elemei és a lantanoidák ICP-OES készülékkel jól mérhetők, a nemzetközi minták adataival azonos nagyságrendű értékek adódtak. A szkandiumcsoport és a lantanoidák hasonló elektronszerkezetük következtében egymással szoros kapcsolatban állnak, továbbá szoros korrelációt tapasztaltunk az ittrium-itterbium, ittrium-króm és ittrium-alumínium koncentrációk között.

A TIM talajokban mért ittrium- és krómkoncentrációk alapján meghatároztuk a krómegyenletet, amely alapján az adott talaj geogén eredetű króm mennyisége egyetlen összefüggésből kiszámítható. A számított értéknél nagyobb koncentráció, szennyezés révén kerülhetett a talajba. Ezt a módszert ittrium normalizációnak neveztük el, amely talajtípustól és alapkőzettől függetlenül alkalmazható. A módszerrel kimutatható legkisebb antropogén szennyezés  $15-20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  értékre tehető.

Az ittrium normalizációs módszerhez hasonlóan, a króm-alumínium közötti összefüggésből levezethető az alumínium normalizációs eljárás, amellyel ugyanazon talaj krómszennyezését lehet kimutatni. A két módszer kismértékben ugyan eltér egymástól (5%), de az alumínium normalizációval kimutatható szennyezés szintén 15-20 mg·kg<sup>-1</sup> értéknek adódott.

Az ittrium- és alumínium normalizációs módszereket az egész ország területére alkalmaztuk, amely alapján megvizsgálható az adott terület krómérzékenysége és feltárható az ún. „forró pontok”. A krómszennyezés mértékét a kétféle módszerrel kiszámított értékek mértani közepe alapján állapítottuk meg, az érzékeny és „forró” pontok azokban az esetekben kerültek kiválasztásra, amelyeknél mindkét módszerrel pozitív hatás jelentkezett.

### **III. A Cr(III)-komplexek képződése és adszorpciója**

A Cr(III)-komplexek szobahőmérsékleten kinetikailag inert, termodinamikailag stabil vegyületek, ezért vizes közegben történő képződésük lassú folyamat. Az átalakulást intenzív színváltozás kíséri, ezért a kialakult vegyület kimutatását a spektrofotométerrel felvett abszorpciós színek alapján végeztük el. Megállapítottuk az adott komplexre jellemző, molekulaabszorpciós módszerrel mért maximális abszorbancia-hullámhosszértékeit, melyek a Cr(III)-pikolináthoz hasonló színű vegyületeknél (pl. Cr-edte, Cr-oxalát, Cr-hisztidinát) az 520-560 nm tartományba estek.

A Cr(III)-pikolinát vizes közegben történő képződésének időbeli változását különböző hőmérsékleteken vizsgáltuk, az 538 nm hullámhosszon mért abszorbancia értékek alapján. A kiszámított reakciósebesség értékek szerint a folyamat nagyobb hőmérsékleten nagyobb sebességgel ment végbe. Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a Cr(III)-pikolinát komplex vizes közegben, 5-20°C közötti hőmérsékleten kényelmesen mérhető sebességgel keletkezett, a reakció 10-15 nap alatt játszódott le. A Cr(III)-pikolinát különböző talajokban való képződését a 0,01 mol·l<sup>-1</sup> koncentrációjú CaCl<sub>2</sub>-oldattal készített szuszpenzió krómtartalma alapján vizsgáltuk meg. A meghatározott reakciókinetikai adatok szerint a folyamat másodrendű kinetikai modell szerint mérhető sebességgel ment végbe, a reakciósebesség humuszos homoktalaj>kilúgzott csernozjom talaj>típusos réti talaj sorrendben változott. A

meghatározott adatok tájékoztató jellegűek, a reakció sebességének nagyságrendjére utalnak, amelyek a Cr(III)-pikolinát talajban végbemenő képződését bizonyítják.

A Cr(III)-pikolinát adszorpciójának vizsgálatát szobahőmérsékleten, négy különböző talajban végeztük el. A szobahőmérsékleten felvett adszorpciós izotermák alapján a talajok adszorpciós kapacitása a réti szolonyec talaj>típusos réti talaj>kilúgzott csernozjom talaj=humuszos homoktalaj sorrendben változott. Korábbi mérési eredményekkel összehasonlítva megállapítottuk, hogy 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. Különböző szerves kötésű Cr(III)-komplexek és szerves Cr(III)-vegyületek adszorpciójának kilúgzott csernozjom talajon történő vizsgálata során megállapítottuk, hogy az adszorpciós kapacitás a Cr-klorid>Cr-aszkorbinát>Cr-nitrát>Cr-nikotinát>Cr-hisztidinát>Cr-malonát>Cr-edte>Cr-citrát>Cr-oxalát sorrendben változott. A Cr(III)-komplexek stabilitása a molekulában lévő karboxil-csoportok számának, illetve azonos értékű savaknál a savi jelleg erősségének növekedésével nőtt, ezért az oldatban lévő Cr(III)-ionok mennyisége nőtt, a talaj adszorpciós komplexumán egyre kisebb mennyiség kötődött meg, tehát az adszorpciót jelentősen befolyásolta a kémhatás, a komplexben lévő csoportok jellege és száma, valamint a talaj adszorpciós helyeinek száma és energiája. A talajoldat krómtartalma a szerves Cr(III)-pikolináttal és Cr(III)-oxaláttal megnövelhető.

#### **IV. A Cr(III)-pikolinát hatása a növények krómfelvételére**

A szerves és szerves Cr(III)-vegyületek a növények krómakumulációjára és transzlokációjára gyakorolt hatását tenyészedényes kísérletekben tanulmányoztuk. Az első kísérletben a talajhoz nagy koncentrációban adott kombinált kezelés (CrCl<sub>3</sub> és pikolinsav) hatására a takarmányretek gyökerében kétszer, hajtásában négyszer nagyobb krómtartalom jelent meg az egyszerű kezeléshez (CrCl<sub>3</sub>) képest, amely a szerves Cr(III)-pikolinát képződésére utal a talajban. A talajhoz frissen készített Cr(III)-pikolinátot adva a gyökérben kétszer, a hajtásban másfélszer több króm jelent meg, mint az azonos koncentrációban alkalmazott kombinált kezelés esetén. A 20 mg·kg<sup>-1</sup> dózisonál nagyobb mértékű Cr(III)-pikolinát kezelések fitotoxikus hatást gyakoroltak a takarmányretek tesztnövényre.

A második tenyészedényes kísérletben a nagy dózisú kombinált kezelés ( $\text{CrCl}_3$  kijuttatás és a pikolinsavval történő többszöri talajkezelés) a takarmányretek és a komatsuna növényekben egyaránt megnövelte a króm transzlokációját, amelynek hatására a takarmányretek hajtásában két és félszer, a komatsuna hajtásában kétszer nagyobb mennyiségű króm jelent meg az egyszerű kezeléshez ( $\text{CrCl}_3$ ) képest. Az öntözéssel többször, kismennyiségben kijuttatott Cr(III)-pikolinát hatására a takarmányretek gyökerében hetvenszer, hajtásában negyvenötször nagyobb krómkoncentráció jelent meg a kezeletlen kultúra krómtartalmához képest. A pikolinsav mellett alkalmazott EDTE hasonló mértékben segítette elő a takarmányretek növény krómfelvételét és a növényen belüli szállítását. A pikolinsav és az EDTE a króm mellett a talajban jelenlévő fémek felvételére (pl. Cu, Fe, Ni, Mo) szintén pozitív hatást eredményezett. A börgyári szennyvízüledékkel mesterségesen, illetve galvániszappal korábban elszennyezett talajokon nevelt növények krómfelvételét a pikolinsav csekély mértékben növelte meg.

## 6. Összefoglalás

Kutatómunkánk eredményei és tapasztalatai az alábbiak voltak:

- 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  $5^\circ\text{C}$ -on is mérhető sebességgel keletkezik, a különböző ionerősségű és kémhatású talajokban több hét alatt képződik.

- V.** A Cr(III)-pikolinát adszorpciós kapacitásai különböző talajokon eltér. A különböző szerves és szervetlen 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 szervetlen Cr(III)-kloridhoz képest.
- VI.** A szerves és szervetlen Cr(III)-vegyületek eltérő hatással vannak a növények krómfelvételére és a króm növényen belüli szállítására. A nagy koncentrációjú ( $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  $\text{CrCl}_3$  mellett alkalmazott pikolinsav vagy etilén-diamin-tetraecetsav hatására többszörösére növekedett a növényi szervek krómtartalma. A talajra többször kijuttatott pikolinsav a talajba mesterségesen bevitt szervetlen  $\text{CrCl}_3$  kezeléseknél mobilizálta a krómot, ez a hatás a börtgyári 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  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  koncentráció felett már fitotoxikus hatást gyakorolt a növényekre.

## 7. Irodalomjegyzék

- Adams, R. M. (1990) Occupational skin disease. Adams, R. M. ed., Grune and Stratton, New York, 1-31.
- Adriano, D. C. (1986) Trace element in terrestrial environment. Springer-Verlag, New York, 156-180.
- Alcedo, J és Wetterhahn, K. E. (1990) Chromium toxicity and carcinogenesis. Int. Rev. Exp. Path. **31**, 85-107.
- Alwens, W. és Jonas, W. (1938) Der chromat-lungenkrebs. Act-Unio Internationalis Contra Cancrum **3**, 103-118.
- Amacher, M. C. és Baker, D. A. (1982) Redox reactions involving chromium, plutonium and manganese in soils. Final report DOE/DP/04515-1, Institute For Research on Land and Water Resources, Pennsylvania State University and U.S. Department of Energy, Las Vegas, Nevada
- Anderson, R. A., Bryden, N. A., Polansky, M. M. (1993) Dietary intake of calcium, chromium, copper, iron, magnesium, manganese and zinc: Duplicate plate values corrected using derived nutrient intake. Reserach and Prof. Briefs **4**, 462-464.
- Athalye, V. V., Ramachandran, V., D'Souza, T. J. (1995) Influence of chelating agents on plant uptake of  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$ . Environmental Pollution **89**, 47-53.
- Baes, C. F. és Mesmer, R. E. (1976) The hydrolysis of cations. John Wiley & Sons, New York
- Baetjer, A. M. (1950a) Pulmonary carcinoma in chromate workers. I. A review of the literature and report of cases. A. M. A. Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. **2**, 487-504.
- Baetjer, A. M. (1950b) Pulmonary carcinoma in chromate workers. II. Incidence on basis of hospital records. A. M. A. Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. **2**, 505-516.
- Baker, A. J. M. és Brooks, R. R. (1989) Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery **1**, 81-126.
- Balgord, W. D. (1973) Fine particles produced from automotive emissions-Control catalyst. Science **180**, 1168-1169.
- Barcelo, J., Poschenrieder, C., Gunse, B. (1986) Water relations of chromium VI. treated bush bean plants (*Phaseolus vulgaris* L. cv. Contender) under both normal and water stress conditions. Journal of Experimental Botany **37**, 178-187.
- Bartlett, R. J. (1981) Oxidation-reduction status of aerobic soils. In: Chemistry in the soil environment. R. H. Dowdy ed., ASA Special Publ. No. 40, Am. Soc. of Agron., Madison, Wisconsin, Chapter 4
- Bartlett, R. J. (1986a) Chromium oxidation in soils and water: Measurements and mechanisms. In: Proceedings of the chromium symposium: Update, 1986. D. M. Serrone ed., Industrial Health Foundation, Pittsburgh, 310-330.

- Bartlett, R. J. és James, B. R. (1979) Behaviour of chromium in soils: III. Oxidation. *J. Environ. Quality* **8**, 31-35.
- Bartlett, R. J. és James, B. R. (1980) Studying air-dried, stored soil samples - Some pitfalls. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 721-724.
- Bartlett, R. J. és James, B. R. (1988) Mobility and bioavailability of chromium in soils. In: *Chromium in the natural and human environments*. J. O. Nriagu and E. Nieboer ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 267-304.
- Bartlett, R. J. és Kimble, J. M. (1976a) Behavior of chromium in soils. I. Trivalent forms. *J. Environ. Qual.* **5**, 379-383.
- Bartlett, R. J. és Kimble, J. M. (1976b) Behavior of chromium in soils. II. Hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality* **5**, 383-386.
- Benjamin, M. M. és Bloom, N. S. (1981) Effect of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide. In: *Adsorption from aqueous solution*. P. H. Tewary ed., Plenum Press, New York, 41-60.
- Beyersmann, D. (1989) Biochemical speciation of chromium in genotoxicity. *Toxicol. Environ. Chem.* **22**, 61-67.
- Bloomfield, C. és Pruden, G. (1980) The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environmental Pollution Ser. A.* **23**, 103-114.
- Bodor, E. (1983) Szervetlen kémia I. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 328-352., 333-335., 359-550.
- Bohn, H., McNeal, B., O'Connor, G. (1985) Soil chemistry. 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-Interscience, New York
- Bonet, A., Poschenrieder, C., Barcelo, J. (1991) Chromium(III)-iron interaction in Fe-deficient and Fe-sufficient bean plants. I. Growth and nutrient content. *Journal of Plant Nutrition* **14**, 403-414.
- Borel, J. S. és Anderson, R. A. (1984) Chromium. In: *Biochemistry of the essential ultratrace elements*. Frieden, E. ed., Plenum Publishing Co.
- Bowen, H. J. M. (1966) Trace element in biochemistry. Academic Press, New York
- Bowen, H. J. M. (1979) Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York, 333.
- Boyko, S. L. és Goodgame, D. M. L. (1986) The interaction of soil fulvic acid and chromium(VI) produces relatively long-lived, water soluble chromium(V) species. *Inorg. Chim. Acta* **123**, 189-191.
- Bridgewater, L. C., Manning, F. C., Woo, E. S., Patierno, S. R. (1994) DNA polymerase arrest by aducted trivalent chromium. *Mol. Carcinog.* **9**, 122-133.
- Brümmer, G. W. (1986) Heavy metals species, mobility and availability in soils. In: *The importance of chemical speciation in environmental processes*. Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. eds., Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag, Berlin, 169.
- Cary, E. E. (1982) Chromium in air, soil and natural waters. In: *Biological and environmental aspects of chromium*. Langard ed., Elsevier Biomedical Press, New York, 49-64.

- Cary, E. E., Allaway, W. H., Olson, O. E. (1977) Control of chromium concentrations in food plants. I. Absorption and translocation of chromium in plants. *J. Agric. Food Chem.* **25**, 300-304.
- Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzmán, J. C., Moreno-Sánchez, R. (2001) Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews* **25**, 335-347.
- Chatterjee, J. és Chatterjee, C. (2000) Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environmental Pollution* **109**, 69-74.
- Costa, M. (1991) DNA-protein complexes induced by chromate and other carcinogens. *Environ. Health Perspect.* **92**, 45-52.
- Cotton, F. A. és Wilkinson, G. (1980) *Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text.* 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 727., 1188.
- Cronin, E. (1980) *Contact dermatitis.* Churchill Livingstone, Edinburgh, London, New York, 287-390.
- Deltombe, E., deZoubov, N., Pourbaix, M. (1966) Chromium. In: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.* M. Pourbaix, Ed., Pergamon Press, Oxford, 256-271.
- DHHS (1995) Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration. *Food labeling: Reference Daily Intakes, Federal Register Vol. 60, 67164-67175.*
- Eary, L. E. és Rai, D. (1987) Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1187-1193.
- Fendorf, S. E. (1995) Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* **67**, 55-71.
- Fendorf, S. E. és Zasoski, R. J. (1992) Chromium(III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. I. Characterisation. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 79-85.
- Fendorf, S. E., Fendorf, M., Sparks, D. L., Gronsky, R. (1992) Inhibition mechanisms of Cr(III) oxidation by manganese oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **148**, 37-54..
- Filep, Gy. (1988) *Talajkémia.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 16-63, 150-172.
- Gafafer, W. M. (1953) U.S. Federal Public Health Service, Pub. 192, Washington, D.C.
- Glauszka, G., Cieslak-Golonka, M., Szlag, A., Starosta, J., Wojciechowska, A. (1998) Synthetic models for the glucose tolerance factor: the spectroscopic characterization and toxicity studies of monomeric and dimeric Cr(III) species. *Polyhedron* **17**, 3785-3794.
- Goldschmidt, V. M. (1954) *Geochemistry.* A. Muir ed. Oxford University Press, London
- Grubinger, V. P., Gutenmann, W. H., Doss, G. J., Rutzke, M., Lisk, D. J. (1994) Chromium in swiss chard grown on soil amended with tannery meal fertilizer. *Chemosphere* **4**, 717-720.
- Győri, Z. és Prokisch, J. (1999) Determination of the chromium content of hungarian winter wheat. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 2751-2754.

- Hara, T. és Sonoda, Y. (1979) Comparison of the toxicity of heavy metals to cabbage growth. *Plant and Soil*. **51**, 127-133.
- Hartford, W. H. (1979) Chromium compounds. In: *Encyclopedia of chemical technology*. Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 82-120.
- Hayes, R. B. (1980) Cancer and occupational exposure to chromium chemicals. *Rev. Cancer Epidemiol.* **1**, 292-333.
- Hem, J. D. (1977) Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 527-538.
- Horitsu, H., Futo, S., Miyazawa, Y. Ogai, S., Kawai, K. (1987) Enzymatic reduction of hexavalent chromium by hexavalent chromium tolerant *Pseudomonas ambigua* G-1. *Agric. Biol. Chem.* **51** (9), 2417-2420.
- Hossner, L. R., Loeppert, R. H., Newton, R. J., Szaniszlo, P. J. (1998) Literature review: Phytoaccumulation of chromium, uranium and plutonium in plant systems. Amarillo National Resource Center for Plutonium, Texas
- Izsáki, Z. és Debreczeni, I. (1987) Bőrgyári szennyvíziszappal végzett trágyázás hatásának vizsgálata homoktalajon. *Növénytermelés* **36**, 481-489.
- 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.
- James, B. R. és Bartlett, R. J. (1983b) Behavior of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. *Journal of Environmental Quality* **12**, 173-176.
- James, B. R. és Bartlett, R. J. (1983c) Behavior of chromium in soils. VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality* **12**, 177-181.
- Kabata-Pendias, A. és Pendias, H. (2001) Trace elements in soils and plants. 3<sup>rd</sup> ed., CRC Press, Washington, D.C.
- Kádár, I. (1991) A talajok és növények nehézfém tartalmának vizsgálata. Környezetvédelmi- és Területfejlesztési Minisztérium, Budapest
- Kádár, I. (1995) A talaj–növény–állat–ember tápláléklánc szennyeződése kémiai elemekkel Magyarországon. MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest, 318-325.
- Kádár, I. (1998) A szennyezett talajok vizsgálatáról. Kármentesítési kézikönyv 2. Környezetvédelmi Minisztérium, Budapest, 25-27., 104-112.
- Kamburova, M. és Rankov, V. (1995) The chromium content in the products of some vegetables. *Agrochimica* **39**, 260-266.
- Keenan, R. G. és Perone, V. B. (1957) *Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart.* **18**, 23-25.
- Koch, S. és Sztrókay, K. I. (1989) *Kristálykémia. Ásványtan I.* Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 113-240.
- Koch, S. és Sztrókay, K. I. (1989) *Rendszeres ásványtan. Ásványtan II.* Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 543-634., 872.

- Kumar, P., Dushenkov, V., Motto, H., Raskin, I. (1995) Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. *Environm. Sci. Technol.* **29**, 1232-1238.
- Lakatos, G., Mészáros, I., Simon, L., Tóth A., Kiss M. (2001) Phytoremediation and phytoextraction as new methods in environmental protection. Proceedings of International Workshop on Environmental Policy in Eastern and Western Europe, Debrecen, Hungary, 28-30, 1999. In: *Acta Pericemonologica Rerum Ambientum Debrecina*, Tomus I., 100-106
- Lee, C. R., Sturgis, T. C., Landin, M. C. (1981) Heavy metal uptake by marsh plants in hydroponic solution cultures. *Journal of Plant Nutrition* **3**, 139-151.
- Levis, A. G. és Bianchi, V. (1982) Mutagenic and cytogenic effects of chromium compounds. In: *Biological and environmental aspects of chromium*. Langard, S. ed., Elsevier, Amsterdam, 171-208.
- Liu, L. G. (1982) Speculations on the composition and origin of the earth. *Geochem. J.* **16**, 287-310.
- Loganathan, P., Burau, R. G., Fuerstenau, D. W. (1977) Influence of pH on the sorption of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  by a hydrous manganese oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 57-62.
- Losi, M. E., Amrhein, C., Frankenberg, W. T. (1994) Environmental biochemistry of chromium. In: *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Vol. 136, Springer-Verlag New York, Inc.
- Losi, M. E., Amrhein, C., Frankenberger, W. T. (1994a) Bioremediation of chromate contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. *Journal of Environmental Quality* **23**, 1141-1150.
- Losi, M. E., Amrhein, C., Frankenberger, W. T. (1994b) Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* **13**, 1727-1735.
- Lyon, G. L., Brooks, R. R., Peterson, P. J., Butler, G. W. (1967) Trace elements in New Zealand serpentine Flora. *Plant and Soil.* **29**, 225-240.
- Lyon, G. L., Peterson, P. J., Brooks, R. R. (1969a) Chromium-51 distribution in tissues and extracts of *Leptospermum scoparium*. *Planta* **88**, 282-287.
- Lyon, G. L., Peterson, P. J., Brooks, R. R. (1969b) Chromium-51 transport in the xylem sap of *Leptospermum scoparium* (Manuka). *N.Z. J. Science* **12**, 541-545.
- Marquez, A. M., Espuny, M. J., Congregado, F., Simon-Pujol, M. D. (1982) Accumulation of chromium by *Pseudomonas aeruginosa*. *Microbios. Lett.* **21**, 142-147.
- Matzat, E. és Shiraki, K. (1974) Chromium. In: *Handbook of Geochemistry*. K. Wedepohl et al., eds., Springer-Verlag, Heidelberg
- McBride, M. B. (1989) Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science*, **10**, 1-56.
- McCarty, M. F. (1993) Hypothesis: sensitization of insulin-dependent hypothalamic glucoreceptors may account for the fat-reducing effects of chromium-picolinate. *J. Opt. Nut.* **2**, 36-53.

- McGrath, S. P. (1982) The uptake and translocation of trivalent and hexavalent chromium and effects on the growth of oat in flowing nutrient solution and in soil. *New Phytologist* **92**, 381-390.
- McGrath, S. P. és Smith, S. (1990) Chromium and nickel. In: *Heavy metals in soils*. Alloway, B. J. ed.. Wiley, New York, 125-150.
- Mengel, K. és Kirkby, E. A. (1978) *Principals of plant nutrition*. International Potash Institute, Worblaufen-Bern, Switzerland, 593.
- Mertz, W. (1969) Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiology Reviews* **49**, 163-239.
- Mertz, W. (1975) Effects and metabolism of glucose tolerance factor. *Nutr. Rev.* **33**, 129-135.
- Mertz, W. (1982) Clinical and public health significance of chromium. In: *Clinical, biochemical and nutritional aspects of trace elements*. Prasad, A. S. ed., Alan Liss Inc., New York, 315-323.
- Mertz, W. (1993) Chromium in human nutrition: a review. *J. Nutr.* **123**, 626-633.
- Micera, G és Dessi, A. (1988) Chromium adsorption by plant roots and formation of long-lived Cr(V) species: An ecological hazard? *Journal of Inorganic Biochemistry* **34**, 157-166.
- Molnáros, I. és Gráczol, Cs. (2000) A talajok vas-, alumínium-, ólom- és krómtartalmának összehasonlítása KCl-EDTA, Lakanen–Erviö és töménysavas feltárással a Talajvédelmi Információs és Monitoring Rendszer, illetve a Vas megyei vizsgálatok alapján. *Agrokémia és Talajtan* **49**, No. 1-2., 145-160.
- Mortvedt, J. J. és Giordano, P. M. (1975) Response of corn to zinc and chromium in municipal wastes applied to soil. *Journal of Environmental Quality* **4**, 170-174.
- Mukherji, S. és Roy, B. K. (1978) Characterization of chromium toxicity in different plant materials. *Indian Journal Experimental Biology* **16**(9), 1017-1019.
- Nieboer, E. és Jusys, A. A. (1988) Biologic chemistry of chromium. In: *Chromium in the natural and human environments*. J. O. Nriagu and E. Nieboer ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 21-79.
- NIOSH (1986) *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Health and Safety, Washington
- NIOSH (1991) *6<sup>th</sup> Annual Report on Carcinogens*. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Health and Safety, Washington
- Nriagu, J. O. (1988) Historical perspectives. In: *Chromium in the natural and human environments*. J. O. Nriagu and E. Nieboer ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1-19.
- Nriagu, J. O. (1988) Production and uses of chromium. In: *Chromium in the natural and human environments*. J. O. Nriagu and E. Nieboer ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 81-103.

- Nriagu, J. O. (1988) Mobility and bioavailability of chromium in soils. In: Chromium in the natural and human environments. J. O. Nriagu and E. Nieboer ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 267-304.
- Pacyna, J. M. (1986a) Atmospheric trace elements from natural and antropogenic sources. In: Toxic metals in the atmosphere. J. O. Nriagu and C. Davidson eds., John Wiley & Sons Inc., New York, 33-52.
- Pacyna, J. M. (1986b) Sources of air pollution. In: Atmospheric pollution. E. E. Pickett ed., John Hemisphere Publishing Corporation, Washington
- Pacyna, J. M. és Nriagu, J. O. (1988) Atmospheric emmission of chromium from natural and anthropogenic sources. In: Chromium in the natural and human environments. J. O. Nriagu and E. Nieboer ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 105-123.
- Page, T. G., Southern, L. L., Ward, T. L., Thompson, D. L. (1993) Effect of chromium picolinate on growth and serum and carcass traits of growing-finishing pigs. *Journal of Animal Science* **71**, 652-662.
- Pais, I. (1980) A mikrotápanyagok a mezőgazdaságban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest
- Pais, I. (1984) A mikroelemek jelentősége a mezőgazdasági termelésben. Kutatásuk helyzete a világban (irodalmi értékelés). Kertészeti Egyetem, Budapest
- Papp, J. F. (1994) Chromite, in *Industrial minerals and rocks*. 6th ed., Society of Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, 209-228.
- Papp, S. (1983) Szervetlen kémia II. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 195-320.
- Parfitt, R. L. (1978) Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.* **20**, 1-50.
- Peterson, P. J. és Girling, C. A. (1981) Other trace metals: Chromium. In: *Effect of heavy metal pollution on plants*. Vol. 1, Lepp, N. W. ed., Applied Science Publisher, 222-229.
- Pethő, M. (1993) Mezőgazdasági növények élettana. Akadémiai Kiadó, Budapest, 182-228.
- Pfeil, E. (1935) Lungentumoren als berufserkrankung in chromatbetrieben. *Deutsch Med. Wochenschr.* **61**, 1197-1202.
- Polak, L. (1983) Immunology of chromium. In: *Chromium: metabolism and toxicity*. Burrows, D. ed., CRC Press, 51-135.
- Poschenrieder, C., Vazquez, M. D. (1991) Chromium(III)-iron interaction in Fe-deficient and Fe-sufficient bean plants. II. Ultrastructural aspects. *Journal of Plant Nutrition* **14**, 415-428.
- Press, R. I., Geller, J., Evans, G. W. (1990) The effect of chromium picolinate on serum cholesterol and apolipoprotein fractions in human subjects. *Western Journal of Medicine* **152**, 41-45.
- Prokisch, J. (1997) Króm(III)-króm(VI) mérési módszerek fejlesztése és azok talajkémiai alkalmazása. Doktori (Ph.D.) értekezés. Debreceni Agrártudományi Egyetem, Debrecen, 73-77.

- Prokisch, J., Kovács, B., Győri, Z., Loch, J. (1995) Simple and inexpensive method for chromium speciation from soil extracts. *Communications in soil science and plant analysis*. **26**, 2051-2066.
- 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
- Prokisch, J., Sidney, A. Katz, Kovács, B., Győri, Z. (1997) Speciation of chromium from industrial wastes and incinerated sludges. *Journal of Chromatography A* **774**, 363-371.
- Prokisch, J., Szegvári I., Kovács B., Palencsár J. A., Győri Z. (1999) Itrium 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.
- Rai, D., Sass, B. M., Moore, D. A. (1987) Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorg. Chem.* **26**, 345-349.
- Russel, E. W. (1973) *Soil conditions and plant growth*. Longmans, London, 657.
- Sass, B. M. és Rai, D. (1987) Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solution. *Inorg. Chem.* **26**, 2228-2232.
- Schroeder, D. C. és Lee, G. F. (1975) Potential transformations of chromium in natural waters. *Wat. Air Soil Pollut.* **4**, 355-365.
- Schroeder, H. A. (1970) *Chromium air quality*. Monograph No. 7-15. American Petroleum Institute, Washington
- Shewry, P.R. és Peterson, P.J. (1974) The uptake and translocation of chromium by barley seedlings (*Hordeum vulgare L.*). *Journal of Experimental Botany* **25**, 785-707.
- Shewry, P.R. és Peterson, P.J. (1976) Distribution of chromium and nickel in plants and soil from serpentine and other sites. *J. Ecol.* **64**, 195-212.
- Shi, X. és Dalal, N. S. (1990) Ont he hydroxyl radical formation int he reaction between hydrogen peroxide and biologically generated chromium(V) species. *Arch. Biochem. Biophys.* **277**, 342-350.
- Shivas, S. A. J. (1980) The effects of trivalent from tannery wastes on plants. *JALCA* **75**, 288-299.
- Simon, L. (1999) Talajszennyeződés, talajtisztítás. *Környezetügyi Műszaki Gazdasági Tájékoztató*, 5. kötet. Környezetgazdálkodási Intézet, Budapest
- Skeffington, R. A., Shewry, P. R., Peterson, P. J. (1976) Chromium uptake and transport in barley seedlings (*Hordeum vulgare L.*). *Planta* **132**, 209-214.
- Smith, R. M. és Martell, A. E. (1976) Critical stability constans. In: *Inorganic complexes*. Vol. 1, Plenum Press, New York, 257.
- Soane, B. D. és Saunder, D. H. (1959) Nickel and chromium toxicity of serpentine soils in southern Rhodesia. *Soil Science* **84**, 322-329.
- Spruit, D. és van Neer, F. C. J. (1966) Penetration rate of Cr(III) and Cr(VI). *Dermatologica* **132**, 179-182.

- Srivastava, S., Prakash, S., Srivastava, M. M. (1999) Chromium mobilization and plant availability – the impact of organic complexing ligands. *Plant and Soil* **212**, 203-208.
- Stearns, D. M. és Armstrong, W. H. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 5178
- Stefanovits, P., Filep, Gy., Füleky, Gy. (1999) *Talajtan. Mezőgazda kiadó, Budapest*, 29-58, 224-320.
- Stern, R. M. (1983) Assessment of risk of lung cancer for welders. *Arch. Environ. Health* **38**, 148-155.
- Stollenwerk, K. G. és Grove, D. B. (1985) Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer. *Journal of Environmental Quality* **14**, 150-155.
- Stunzi, H. és Marty, W. (1983) Early stages of hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution. I. Characterization of a tetrameric species. *Inorg. Chem.* **33**, 2145-2150.
- Sugiyama, M. (1992) Role of physiological antioxidants in chromium(VI)-induced cellular injury. *Free Rad. Biol. Med.* **12**, 397-407.
- Sykes, R. L., Corning, D. R., Earl, N.J. (1981) The effect of soil-chromium III on the growth and chromium absorption of various plants. *JALCA* **76**, 102-125.
- Szabó, S. A., Győri, D., Regiusné, M. A. (1993) *Mikroelemek a mezőgazdaságban. II. Stimulatív hatású mikroelemek. Akadémiai Kiadó, Budapest*, 32-42.
- Tack F.M., Verloo M.G. (1993) Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **59**, 225-238.
- Turner, M. A. és Rust, R. H. (1971) Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. *Soil Science Society of America Proc.* **35**, 755-758.
- Várallyai, Gy. (1995) *Módszertan. Talajvédelmi Információs és Monitoring Rendszer 1. Földművelésügyi Minisztérium, Budapest*, 4-91.
- Wagner, G. J., Salt, D., Gries, G., Donachie, K., Wang, R., Yan, X. (1995) Biochemical studies of heavy metal transport in plants. In: *Proceedings/Abstract of the 14th Annual Symposium. Current topics in plant biochemistry, physiology and molecular biology. University of Missouri, Columbia*, 21-22.

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet mindazoknak, akik jelen munkám elkészítéséhez segítséget nyújtottak.

Köszönöm témavezetőimnek, Dr. Prokisch Józsefnek és Dr. Simon Lászlónak a téma művelésében nyújtott segítségüket, javaslatukat és a lehetőséget, hogy ezen a témán dolgozhattam.

Köszönöm Prof. Győri Zoltánnak a kutatáshoz szükséges támogatását, amellyel elősegítette munkámat.

Köszönöm munkahelyi vezetőmnek, Dr. Harman Bélának a sokirányú segítségét és türelmét, amellyel lehetőséget biztosított a kutatómunka elvégzésére.

Köszönöm Dr. Dienes Gyulának és Dr. Podmaniczky Gábornak a kutatás anyagi támogatását és a vizsgálatok elvégzéséhez szükséges anyagi háttér biztosítását.

Köszönöm Marth Péternek a kutatáshoz nyújtott sokrétű segítségét és a TIM adatbázis rendelkezésemre bocsátását.

Köszönöm a Hajdú-Bihar megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat Talajvédelmi Laboratóriumának minden korábbi és jelenlegi dolgozójának a munkához nyújtott segítségét.

Köszönöm Dávid Andrea, Kiss Tiborné és Szegediné Szilágyi Piroska vegyésztechnikusok mintaelőkészítésben végzett pontos munkáját.

Köszönöm a Debreceni Egyetem ATC MTK Regionális Agrárműszerközpont valamennyi dolgozójának munkámhoz nyújtott segítségét.

Köszönöm a Nyíregyházi Főiskola Táj- és Környezetgazdálkodási Tanszékének segítségét a tenyészedényes kísérletek elvégzésében.

Köszönöm Varga Zsolt és Menkó Mihály térinformatikusok gondos munkáját, amelyet a térképek elkészítésében nyújtottak.

Köszönöm a megyei talajvédelmi szolgálatok dolgozóinak segítségét és a tapasztalataik megosztását.

Köszönöm a Földművelésügyi- és Vidékfejlesztési Minisztérium Növény- és Talajvédelmi Főosztályának támogatását a hazai és külföldi konferenciákon való részvételért és publikációs lehetőségeikért.

Köszönöm az OTKA és FKFP pályázatoknak a lehetőséget, hogy előadásokat tarthattam Fokvárosban, Glasgowban, Edinburghban és Siófokon a nemzetközi és hazai környezetvédelmi konferenciákon.