

FOSZFINKÉPZŐDÉS A KIS-BALATONON ÉS JELENTŐSÉGE A FOSZFORFORGALOMBAN

DÉVAI ISTVÁN¹ – DÉVAI GYÖRGY² – RON D. DELAUNE³
– NAGY SÁNDOR ALEX²

¹D&P Környezetvédelmi és Szolgáltató Kft., Debrecen, Zoltai Lajos u. 18., 4028 & Wetland Biogeochemistry Institute, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803-7511, U.S.A. – ²Debreceni Egyetem, TEK, TTK, Hidrobiológiai Tanszék, Debrecen, Egyetem tér 1., 4032 – ³Wetland Biogeochemistry Institute, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803-7511, U.S.A.

PHOSPHINE PRODUCTION AND ITS IMPORTANCE IN WETLAND AREA KIS-BALATON, HUNGARY

I. DÉVAI¹ – GY. DÉVAI² – R.D. DELAUNE³ – A.S. NAGY²

¹D&P Environmental Science and Technology Ltd., Zoltai Lajos u. 18, H-4028 Debrecen, Hungary & Wetland Biogeochemistry Institute, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803-7511, U.S.A. – ²Department of Hydrobiology, University of Debrecen, Egyetem tér 1, H-4032 Debrecen, Hungary – ³Wetland Biogeochemistry Institute, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803-7511, U.S.A.

Abstract – The existence and quantity of reduced volatile phosphorus compounds (e.g. phosphine) in aquatic ecosystems have been in question for several decades. After the first detection of phosphine measured by both GC and MS techniques (Devai, I. et al., 1988) the interest and research in phosphine formation in ecosystems expanded rapidly. Dozens of papers have been published since on phosphine formation and production in the aquatic environment. These findings showed that phosphorus redox chemistry and biological phosphine formation may play an important biogeochemical role in aquatic and terrestrial ecosystems, especially in the aquatic environment (like the Kis-Balaton Water Protection System which contains two wetland style reservoirs: called Upper- and Lower-Reservoirs). In 2002, on behalf of the Balaton Uplands National Park samples were obtained from five characteristically different inner water regions of Kis-Balaton. The purpose of

this study was to determine the role of phosphine formation and production as related to phosphorus loading and phosphorus budget of the Kis-Balaton Water Protection System. Sediment profiles (3x30 cm) were collected from each of the five sites. Each profile was sectioned into ten-centimeter layers (upper, middle, lower) and phosphine production potential in the layers was determined. Phosphine production potential was defined as the daily rate of phosphine formation in sediment samples under laboratory conditions over a seven-day incubation period when both electron donors and the targeted electron acceptor should not be limited. Phosphine content (free and matrix-bound phosphine) of sediment was determined using a gas chromatograph equipped with a thermionic nitrogen-phosphorus detector in P mode of operation. Results show that phosphine production potential measured in sediments of Kis-Balaton Water Protection System was low. The upper 10 cm layer produced more phosphine, almost the same amount as the lower 20 cm layer. The phosphine production potential was almost same in the Upper and Lower Reservoirs. Estimates for the entire Kis-Balaton Water Protection System show less than 1% of the phosphorus load is removed through phosphine production. It should be noted that lake conditions at time of sampling were unfavorable to phosphine production. Our results can be valued only as preliminary data. Further studies needed on identifying the importance of wetland phosphine production.

Key words: Kis-Balaton Water Protection System, wetland, sediment, free and matrix-bound phosphine, phosphine production potential.

1. Bevezetés

A 2001. december 19-én kelt vállalkozói szerződésben a D&P Környezetvédelmi és Szolgáltató Kft. (Debrecen, Zoltai Lajos u. 18., 4028) megbízást kapott a Balaton-felvidéki Nemzeti Park Igazgatóságtól (Veszprém, Vár u. 31., 8200) "A Kis-Balaton foszforforgalmával kapcsolatos vizsgálatsorozat elvégzése" című kutatási tevékenység lefolytatására.

A megrendelő előírta az elvégzendő feladatokat és megadta a választ igénylő kérdéseket, a következők szerint.

"A vizsgálatok során a Kis-Balaton 5 jellegzetes és vízminőségi szempontból karakteres víztestében helyenként 3-3 üledékhurkát (három párhuzamban) kell 30 cm mélységben venni, s abból 10-10 cm-es rétegenként meg kell határozni az ún. „matrix-bound” foszfint (5 hely, 3 párhuzam, 3 réteg, azaz 5x3x3=45 minta), valamint a foszfinproduktions-potenciál meghatározása során a keletkezett szabad foszfint (5 hely, 3 párhuzam, 3 réteg, azaz 5x3x3=45 minta) és a teljes (szabad és képződött matrix-bound) foszfint (5 hely, 3 párhuzam, 3 réteg, azaz 5x3x3=45 minta)."

A munka során – a kapott eredmények, más vizsgálati adatsorok, ill. a foszfinnal kapcsolatos világirodalom alapján – az alábbi kérdések megválaszolására kellett hangsúlyt helyezni.

- "A foszfin termelődéséhez milyen környezeti feltételeknek kell teljesülni?
- A környezeti feltételek, melyek a foszfintermelődést lehetővé teszik milyen

hatással *lehetnek* a vízi élőközösségekre?

- A foszfintermelésre alkalmas területek hogyan alakulnak térben és időben?
- Mi történik a víztestben az aljzatból felszabaduló foszfinnal?
- Mennyi foszfor képes a rendszerből foszfin formájában távozni, figyelembe véve a térbeli és időbeli viszonyokat?
- Mi történik a gáz formájában távozó foszfinnal? Ebből mennyi jut vissza a rendszerbe?
- A foszfin formájában távozó foszfor milyen hatékonysággal képes a rendszer foszfortartalmát csökkenteni? (Ez a mennyiség egy évben tonnában mennyi?)
- A foszfin formájában távozó foszformennyiség és a Zalán érkező foszformennyiség milyen arányban áll egymással?"

Mivel az eredmények megjelenítésére a megrendelőnek ArcView fedvényekben feldolgozható formában is szüksége volt, az alapadatokat GPS-es terepi méréssel és a mintavételi helyek 1:25 000-es vagy 1:10 000-es térképszelvényeken történő bejelölésével is hitelesítettük, ill. fotódokumentációt is készítettünk.

A kutatómunkában a D&P Környezetvédelmi és Szolgáltató Kft. mellett részt vett a Louisiana State University, School of the Coast and Environment, Wetland Biogeochemistry Institute (Baton Rouge, LA 70803, U.S.A.), a Debreceni Egyetem Természettudományi Karának Ökológiai és Hidrobiológiai Tanszéke (Debrecen, Egyetem tér 1., 4032), továbbá az AGRION 2000 Oktató, Kutató és Szolgáltató Bt. (Debrecen, Zelizy Dániel u. 18., 4033) is. A mintavételi helyek kitűzéséhez és a terepprogramok lebonyolításához szakszerű és nélkülözhetetlen segítséget kaptunk a Balaton-felvidéki Nemzeti Park munkatársaitól.

2. Irodalmi áttekintés

A redukált, gázhalmazállapotú foszforvegyületek létezése, keletkezése és felszabadulása vízi rendszerekben már több évtizede áll a foszforral kapcsolatos tudományos viták középpontjában. A nitrátnak ammóniává, a szulfátnak hidrogén-szulfiddá történő bio(geo)kémiai redukciója analógiájára már évtizedekkel ezelőtt feltételezték a foszfát redukcióját foszfinná. A múlt század elején már születtek olyan közlemények, amelyek szerint az obligát anaerob baktériumok redukálni tudják a szerves foszforvegyületeket és a foszfátot, miközben foszfin képződik (BARRENSCHEEN és BECKH-WIDMANSTETTER 1923; RUDAKOW 1929; TSUBOTA 1959). Ezeket a korai közleményeket a tudományos közvélemény kételkedéssel fogadta, elsősorban módszertani bizonytalanságok miatt, mivel az alkalmazott módszerek sem minőségileg, sem mennyiségileg nem voltak alkalmasak a foszfin kétséget kizáró azonosítására (BURFORD és BREMNER 1972), s így erről az ismertebb limnológiai kézikönyvek sem számoltak be (vö. pl., HUTCHINSON 1957; DUSSART 1966; WETZEL 1975).

BURFORD és BREMNER (1972) a jól ismert lidércfény (un. "will-o'-the-wisp") jelenség kapcsán azt a régi feltételezést tanulmányozta, hogy a mocsarakból felszabaduló (metán tartalmú) gázok meggyulladását a foszfinnak a légköri oxigénnel történő reakciója nyomán fellépő öngyulladás eredményezi. A

foszfin pedig az anaerob baktériumok által redukált foszfátból származhat. A szerzőpáros azonban nem tudott kimutatni foszfinemissziót, habár többféle talajfajtát teszteltek. IVERSON és OLSON (1984) közleményükben egy igen reaktív, foszfor tartalmú gáz jelenlétéről számoltak be szulfátredukáló baktériumok tenyésztésében, azonban a gázt sem mennyiségileg, sem minőségileg nem határozták meg. LEWIS és munkatársai (1985) biogén eredetű foszforemissziót feltételeztek a Lake Dillon (Colorado, USA) vizsgálatokor, ami nyár közepén éri el a csúcst. Bár ők sem azonosították a vegyületet, arra a következtetésre jutottak, hogy az biológiai folyamatok során keletkező és felszabaduló, gázhalmazállapotú, foszfor tartalmú anyag.

2.1. Irodalmi előzmények: a foszfin kimutatása

DÉVAI ISTVÁN és munkatársai (DÉVAI I. et al. 1988) voltak az elsők, akik modern műszeres analitikai eljárásokkal (gázkromatográfia és tömegspektrometria) kétséget kizáróan kimutatták a foszfint. Speciális mintavételi és analitikai módszerek kidolgozásával lehetővé vált, hogy a szennyvíztisztító rendszerekből és a sekély vizek üledékéből felszabaduló gázokban kimutassák a gázhalmazállapotú, foszfor tartalmú vegyület, a foszfin jelenlétét.

Az elmúlt évtizedekben megjelent közlemények azt sejtetik, hogy a foszforral kapcsolatos redoxifolyamatoknak jelentős ökológiai szerepe lehet (BRINCKMAN és OLSON 1990; METCALF és WANNER 1991; CHASTEEN et al. 1991), és hogy a ritkán mért foszforvegyületek fontos szerepet játszhatnak a vízi rendszerekben (CARACO et al. 1992). Újabb közlemények foszfin jelenlétéről számolnak be kikötői üledékekben, különböző típusú fekáliában, Peking (Kína) város levegőjében és rizsföldeken (GASSMANN és SCHORN 1993; GASSMANN és GLINDEMANN 1993; GASSMANN 1994; GLINDEMANN és BERGMANN 1995; LIU et al. 1999; HAN et al. 2000). Ezek és tucatnyi más tudományos folyóiratban közölt vizsgálat eredményei egyértelműen alátámasztják és megerősítik DÉVAI ISTVÁN és munkatársai (DÉVAI I. et al. 1988) felfedezését.

2.2. Irodalmi előzmények: bizonyítékok a foszfin biológiai úton történő keletkezésére és emissziójára

A foszfin keletkezésének és emissziójának kimutatására DÉVAI ISTVÁN és RON D. DELAUNE (DEVAI I. és DELAUNE 1995) dolgozott ki módszert. Az irodalomból ismert diffúziós kamra (diffusion chamber) módszert alkalmazták speciális mintavételi eljárással párosítva (a foszfint a terepen szilárd adszorbenesen koncentrálták). A kibocsátott, s így megkötött foszfint a laboratóriumban hővel történő deszorpció után gázkromatográffal mennyiségileg és minőségileg azonosították. Ez a szerzőpáros közli a légtérbe történő foszfinemisszióval kapcsolatos első mennyiségi adatokat Louisiana-ban (USA) lévő vizes élőhelyekről (wetlands), nevezetesen kissé sós mocsarakból ($0,42\text{--}3,03\text{ ng PH}_3/\text{m}^2/\text{óra}$) és tengerpartközeli sós mocsarakból ($0,91\text{--}6,52\text{ ng PH}_3/\text{m}^2/\text{óra}$). Laboratóriumi kísérletekkel igazolták, hogy a floridai Everglades (USA) mocsár üledéke is képes foszfinprodukcóra ($15,7 \pm 2,9\text{ pg PH}_3/\text{g nedves üledék/óra}$), ami meg sokszorozódik (DEVAI I. és DELAUNE 1995), ha foszfátot és energiaforrástul

szolgáló szerves anyagot adnak az üledékhez (380 ± 70 pg PH_3/g nedves üledék/óra).

Szennyvíziszappal beoltott kultúrák légterének gázkromatográfiás vizsgálata egyértelműen igazolta a foszfin mikrobiális közreműködéssel történő keletkezését, mindössze pár nappal a beoltás után (RUTISHAUSER és BACHOFEN 1999). A keletkező foszfin mennyisége a pg tartományban mozgott (5 pg és 100 pg között) glükóz, mint szénforrás és foszfát, mint foszforforrás jelenlétében (RUTISHAUSER és BACHOFEN 1999).

JENKINS és munkatársai (2000) a foszfin mikrobiális alapú bioreduktív keletkezésére következtettek kísérleteik alapján, ami – legalábbis részben – magyarázatát adja a foszfin jelenlétének természetes anaerob rendszerekben, szennyvíztisztítóknak és szeméttelpeken. Az általuk vizsgált anaerob kultúrák foszfintermelése elsősorban az oltóanyagtól (pl. állati eredetű fekália), illetve a táptalaj összetételétől függött. Különböző savas fermentáló baktériumtörzsek (*Escherichia coli*, *Salmonella gallinarum* és *Salmonella arizonae*) és oldószerfermentálók (*Clostridium sporogenes*, *Clostridium acetobutylicum* és *Clostridium cochliarium*) egyaránt termeltek foszfint, amit a kultúrák légteréből mutattak ki. Ezek és más, de hasonló jellegű baktériumok vesznek részt a természetben a metanogenezis soklépcsős folyamatában, s ez lehet az alapja a metanogenezis és a foszfinképződés kapcsolatának (JENKINS et al. 2000).

A légkörbe történő foszfinemisszióról és annak lehetséges képződéséről számolnak be CAO és munkatársai (2000). Véleményük szerint a napfény nagyobb szerepet játszik a foszfin elbomlásában, mint a légköri oxigén. Méréseikkel igazolták, hogy vertikálisan is különbségek vannak a foszfinkoncentrációban. Laboratóriumi körülmények között bemutatták, hogy csirkefekália, csontliszt és lecitin egyaránt növeli a foszfinemissziót. Arról is beszámoltak, hogy a talaj képes megkötni a foszfint nagy mennyiségben (un. matrix-bound foszfin). Vizsgálataik alapján arra következtettek, hogy a fénydegradáció és a talajban történő megkötődés az oka az csekély foszfinkoncentrációnak a légkörben (CAO et al. 2000).

Peking (Kína) közelében lévő rizsföldek foszfinemissziójáról, a környéken lévő levegő foszfintartalmáról és a talaj "matrix-bound" foszfin rétegzettségéről közöltek adatokat HAN és munkatársai (2000). Megállapították, hogy a foszfinkoncentráció mind évszakosan, mind napszakosan jelentős mértékben ingadozik, s az átlagos foszfinemisszió $17,7 \text{ ng/m}^2/\text{h}$, míg a környéken mérhető foszfinkoncentráció átlagosan 250 ng/m^3 a reggeli órákban. A foszfinkoncentráció az elárasztás során csekély volt, s az emisszió csúcsa éjfél körül volt tapasztalható. A kibocsátott foszfin mennyisége a talajban lévő matrix-bound foszfinhoz képest elenyésző volt (HAN et al. 2000).

DÉVAI ISTVÁN és munkatársai (DEVAI I. et al. 1999) különböző szennyvizek és szennyvíziszapok laboratóriumi inkubációja során gázkromatográfiás módszerrel vizsgálták az un. foszfinproduktions potenciált. A foszfinproduktions potenciál meghatározása során a szennyvíz-, ill. szennyvíziszap-mintákat laboratóriumi körülmények között inkubálták, úgy, hogy a mintákhoz könnyen bontható szerves anyagot (peptont) és foszfátot adtak, annak érdekében, hogy egyik tényező se legyen limitáló faktor. Ezeknek a kísérleteknek az

eredményei azt mutatták, hogy a tisztított szennyvizek kivételével minden más vizsgált szennyvíz és szennyvíziszap termelt foszfint. A foszfinprodukciónak potenciál minimumát a nyers szennyvíznél mérték (0,39 pg/ml nyers szennyvíz/nap), míg a maximumát (268 pg/g nedves anyag/nap) egy BMKO (Bio-Mechanikus Kombinált Oxidáció) típusú szennyvíztisztító üledékéből mutatták ki. A hét napos inkubáció után minden vizsgált szennyvíziszapnál kimutatható volt szabad foszfin a légtérben, s az ún. matrix-bound foszfin mennyisége is jelentősen (mintegy tízszeresére) nőtt az inkubáció végére, ami egyértelműen a biogén foszfinképződés jele (DEVAI I. et al. 1999).

3. Anyag és módszer

3.1. A mintavételi helyek leírása

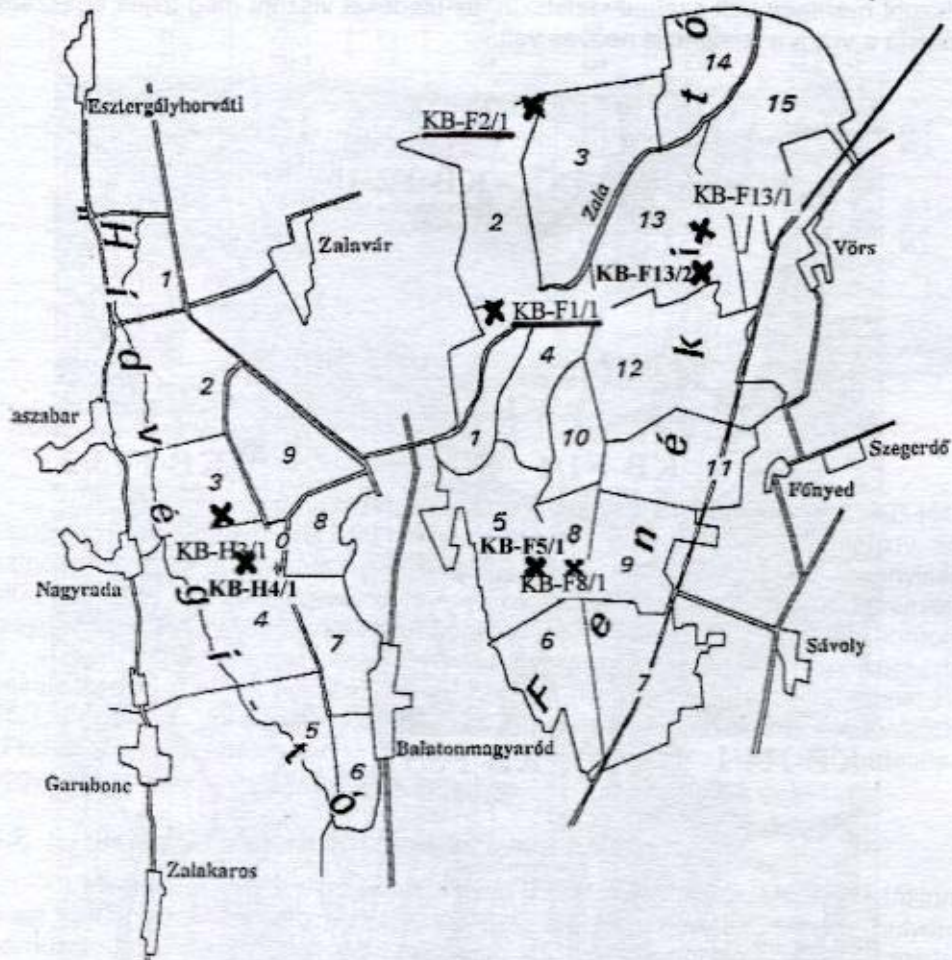
A kutatómunka első lépését a mintavételi helyek kiválasztása képezte. A Kis-Balatonon a mintavételi helyeket oly módon igyekeztünk kijelölni, hogy azok egyrészt a lehető legteljesebb mértékben reprezentálják a teljes területet, másrészt lehetőség szerint igazodjanak a Debreceni Egyetem Ökológiai Tanszéke (DE ÖT) által korábban elvégzett vizsgálatok mintavételi helyeihez. Azokról ugyanis voltak járulékos, az eredmények értékelését segítő információk, amelyeket a jelen vizsgálati fázisban – pénzügyi fedezet hiányában – nem állt módjában a DE TTK Ökológiai és Hidrobiológiai Tanszékének megszerezni (a KöM TvH felé korábban benyújtott javaslatban szereplő kiegészítő vizsgálatok elvégzésére nem nyílt lehetőség).

A vizsgálati helyeket az 1–2. ábrákon és az 1–5. fényképeken mutatjuk be. Az 1. ábrán a mintavételi helyeket vázlatos formában, víztájankénti (vö. POMOGYI és DÖMÖTÖRFY 2002) elhelyezkedésük szerint, a 2. ábrán egy áttekintő térképen ábrázoltuk. A víztájak szerinti térképen feltüntetettük a DE ÖT által korábban végzett vizsgálatok mintavételi helyeit, ill. az azoktól némileg eltérő jelenlegi mintavételi helyeket. Az eltérésekért elsősorban a rendkívül alacsony vízállás tehető felelőssé, ami miatt egyrészt nehezzé vált a korábbi helyek megközelítése, s ezért közelebbi helyet kellett választani (KB-H3/1), másrészt a korábbi helyek közül kettő (KB-F8/1, KB-F13/1) teljesen kiszáradt, s ezek helyett újakat kellett keresni. Az áttekintő térképen csak a jelenlegi vizsgálatsorozat mintavételi helyeit ábrázoltuk.

A helyszínen minden mintavételi helyen konkrét helymeghatározás is történt (vö. 1. táblázat) Garmin gyártmányú, 12 XL típusú GPS készülékkel (pontosság → pozíció: 15 m, sebesség: 0,05 m/sec, gyorsulás 6 g-ig). A további munka során a kapott adatok térképi azonosítását is elvégeztük. Az azonosításhoz a Magyar Néphadsereg Vezérkara kiadásában megjelent, a Tóth Ágoston Térképészeti és Katonaföldrajzi Intézet által – légifelvételek felhasználása és helyszínelés alapján – tervezéssel készített, az 1942. évi koordinátarendszeren alapuló, 1971-es alapanyagból 1985-ben felújított négy 1 : 25 000 méretarányú térképlapot (Balatonmagyaród: L-33-59-A-b; Balatonszentgyörgy: L-33-47-D-c; Sármellék: L-33-47-C-d; Somogysámsón: L-33-59-B-a) használtuk.

KIS-BALATON

Víztájak átnézeteti vázlata

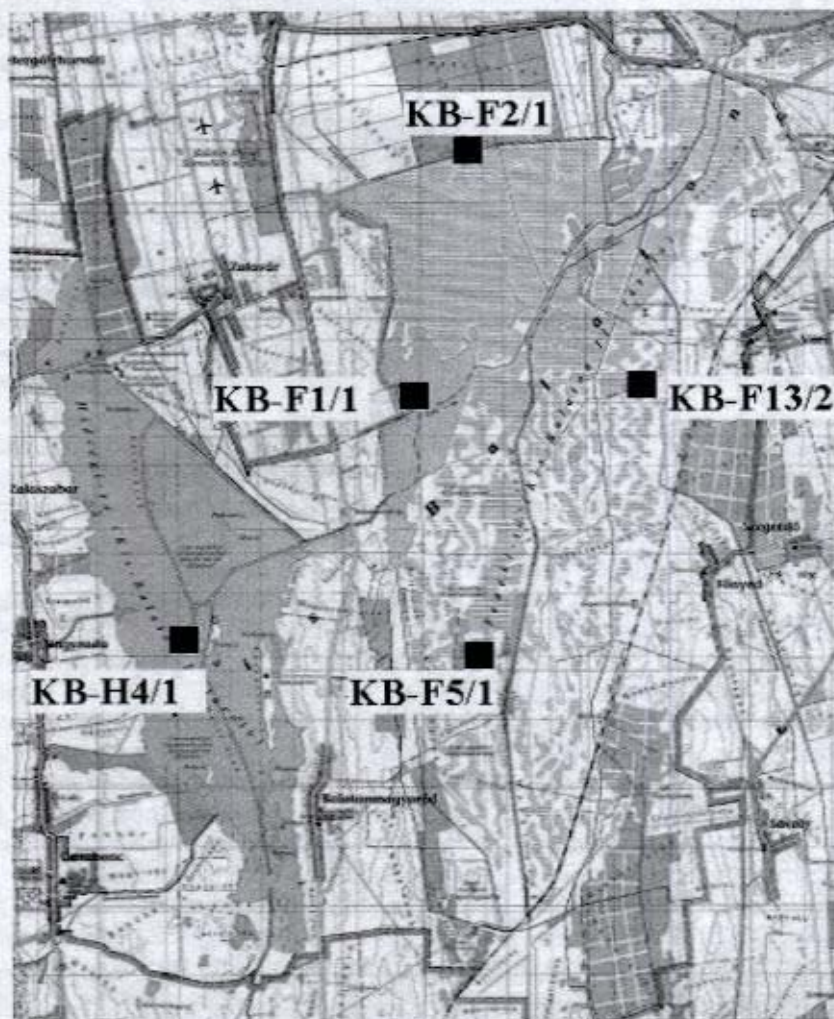


1. ábra

A foszfinvizsgálatok mintavételi helyei víztájankénti (vö. POMOGYI és DÖMÖTÖRFY 2002) elhelyezkedésük szerint [a korábbi kénforgalmi vizsgálatok (vö. DÉVAI GY. 1998) mintavételi helyeivel együtt feltüntetve, a megegyező mintavételi helyek aláhúzással történő jelölésével].

A mintákat a Kis-Balaton (KB) 5 jellegzetes, víz- és üledékminőségi szempontból eltérő és karakteres víztáján vettük (1–2. ábra). A Hidvégi-tavon (H) lévő mintavételi hely (KB-H4/1 az 1–2. ábrákon, ill. H4-1 a 2–16. táblázatokban) és

a Fenéki-tavon (F) lévő egyik mintavételi hely (KB-F1/1, ill. F1-1) nyíltvizesnek minősíthető, a Fenéki-tó további három mintavételi helye (KB-F2/1, ill. F2-1; KB-F5/1, ill. F5-1; KB-F13/2, ill. F13-2) pedig mocsári növényállományokkal borítottak. Közülük kettőt (KB-F2/1, KB-F5/1) víz borított, egynél (KB-F13/2) viszont már nem volt szabad vízfelszín, az üledéket viszont még teljes egészében átitatta a víz, s a felszíne is nedves volt.



2. ábra

A foszfinvizsgálatok mintavételi helyei áttekintő térképen feltüntetve (részlet "A Keszthelyi-hegység és a Kis-Balaton" című, 1 : 50 000 méretarányú, az ELTE Térképtudományi Tanszékén készült, a Térképskála Kft. által 2000-ben kiadott térképből).

1. táblázat

A vízi háttérváltozókra vonatkozóan végzett helyszíni mérések eredményei a Kis-Balaton területén (2002. augusztus 11.)

Mintavételi hely: KB-H-4-1 – N 46° 37' 16,9", E 17° 08' 53,8"								
Vízmélység	Hőmérséklet	Légnyomás	pH	Elektrod-potenciál	Vezető-képesség	Oldott O ₂	Oxigén-telítettség	Zavarosság
cm	°C	Hgmm		mV	µS	mg/l	%	NTU*
25	22,9	737,6	8,0	+205	412	7,60	89,0	77,4
50	22,2	739,3	7,8	+58	420	0,90	10,4	76

Mintavételi hely: KB-F-1-1 – N 46° 39' 17,1", E 17° 11' 53,1"								
25	22,8	734,6	8,7	+174	358	10,38	121,4	84,5
50	22,8	736,9	8,7	+179	357	10,18	119,0	80,3

Mintavételi hely: KB-F-2-1 – N 46° 41' 25,4", E 17° 12' 39,3"								
25	18,9	739,0	6,3	-26	442	0,65	7,0	40,1
50	18,4	741,2	6,3	-44	471	0,39	4,1	39,8
70	18,4	743,2	6,2	-63	510	0,29	3,1	36,9

Mintavételi hely: KB-F-5-1 – N 46° 37' 07,1", E 17° 12' 29,2"								
15	18,4	742,1	7,1	+62	595	1,60	17,1	39,3

Mintavételi hely: KB-F-13-2 – N 46° 39' 28,2", E 17° 14' 37,9"								
A vízborítás hiánya miatt mérések nem történtek.								

*A zavarosság-érzékelő nefelometriás mérési módszerrel a 990 nm fényforrásból kiinduló, 90 fokban szórt fény intenzitását méri (NTU egységben).

A két nyíltvízes mintavételi helyen (Hídvégi-tó, Radai-víztáj: KB-H4/1; Fenéki-tó, Ingói-berek: KB-F1/1) hinárnövényzet nem volt, a víz intenzív zöld színéből viszont az autotrófikus planktonszervezetek számottevő mennyiségű előfordulására lehetett következtetni. A mocsárinövényzettel fedett mintavételi helyek közül az egyiket (Fenéki-tó, Ingói-berek, KB-F2/1) homogén nádas borította, a vízben érdes tócsagazzal (*Ceratophyllum demersum*) és keresztes békalencsével (*Lemna trisulca*); a másik kettőt (Fenéki-tó, Sávolyi-medence: KB-F5/1; Fenéki-tó, Vörsi-medence: KB-F13/2) pedig főként gyékény- és sásfajokat (*Typha* spp., ill. *Carex* spp.), továbbá nádat (*Phragmites australis*) tartalmazó vegyes mocsárinövény-állományok fedték.

3.2. Helyszíni mérési módszerek és mintaszállítás

Mind az öt kijelölt mintavételi helyen 30 cm mély üledékréteget mintáztunk, s azt három 10 cm-es részre (felső, középső és alsó) osztottuk. Minden helyen 3 párhuzamos mintát vettünk. Így összesen 45 minta laboratóriumi feldolgozását végeztük el.

A mintavétel során négy helyen vízvizsgálatokat is végeztünk, hordozható, HYDROLAB gyártmányú multiparaméteres vízminőség-monitorozó rendszer segítségével. A mérések során a DataSonde 4A multiparaméteres szonda jeleit a Surveyor 4a típusú kijelző egységgel regisztráltuk. A mért háttérváltozók a következők voltak: vízhőmérséklet, barometrikus nyomás, oldott oxigéntartalom, pH, vezetőképesség, a redoxiviszonyokra utaló elektródpotenciál, zavarosság.

A mintavétel 2002. augusztus 11-én történt a Balaton-felvidéki Nemzeti Park munkatársainak segítségével. A mintákat a körülményektől (elsősorban a vízmélységtől és az üledékminőségtől) függően egyrészt HARGRAVE-típusú

mintavevővel vett üledékoszlopokból szűrtük ki, vagy közvetlenül csőmintavevővel vettük. A mintákat a mintavételi csövekből légmentesen záródó műanyag tasakokba engedjük, ill. töltük (az üledék lágyabb, ill. keményebb konzisztenciájától függően), majd a helyszínen hűtőtaszába tesszük. A mintavételi sorozat végén – az anaerob szállítási körülmények biztosítása érdekében – nitrogéngázzal töltöttük fel a tasakokat.

A minták szállítása precízen záródó és két hűtőelemmel bélelt műanyag (hungarocell) dobozban történt, amelyben végig garantált volt a 2–8 °C közötti szállítási hőmérséklet. A minták szállítását a World Courier Hungary Kft. (1103 Budapest, Gyömrői út 128.) végezte. A minták 2000. augusztus 15-én jó állapotban megérkeztek a Wetland Biogeochemistry Institute (Louisiana State University, School of the Coast and Environment, Baton Rouge, LA 70803, USA) laboratóriumába, ahol a minták megérkezése után azonnal hozzákezdtek az analízisekhez és a kísérletek beállításához.

3.3. A foszfinproduktions potenciál meghatározása

3.3.1. Mintaelőkészítés

A foszfinproduktions potenciál meghatározása során a DÉVAI ISTVÁN és munkatársai (DEVAI I. et al. 1999) által kifejlesztett módszert használtuk: 5 g homogenizált, nedves üledéket mértünk 40 ml-es speciális üvegedényekbe (Supelco, Inc., Cat. No. 2-3188). Az üvegedények csavaros tetővel zárhatóak és speciális teflon/silicone szeptummal ellátottak. Az üvegedények gyárilag tisztítottak, s megfelelnek az US EPA (Method 40CFR 136) vízvizsgálati előírásainak. A mintákhoz ezután 5,0 ml, 450 mg könnyen bontható szerves anyagot (pepton – SIGMA Chemical Company) tartalmazó oldatot és 1,0 ml, 2,0 mg foszfort tartalmazó nátrium-hidrogén-foszfát (SIGMA Chemical Company) oldatot adtunk. Az üvegedényeket ezután lezártuk, majd légterüket nagytisztaságú, oxigénmentes nitrogénnel átöblítettük.

Minden mintavételi helyről származó mintából két párhuzamot készítettünk. Az egyiket – egy óra equilibrium után – az üledék kiindulási matrix-bound foszfin tartalmának meghatározására használtuk, míg a másikat egy 32 °C-ra beállított termosztátba helyeztük, és hét napig inkubáltuk. A hét napos inkubáció után meghatároztuk az üvegedények légterében lévő, képződött szabad foszfin tartalmát és az üledékben lévő (az eredetileg meglévő kiindulási plusz a keletkezett) matrix-bound foszfin mennyiségét, az alábbiakban ismertetett gázkromatográfiás módszerrel. Az összes foszfin (szabad + matrix-bound foszfin) tartalom kiindulási, ill. hét napos inkubáció utáni értékét használtuk az un. foszfinproduktions potenciál kiszámítására.

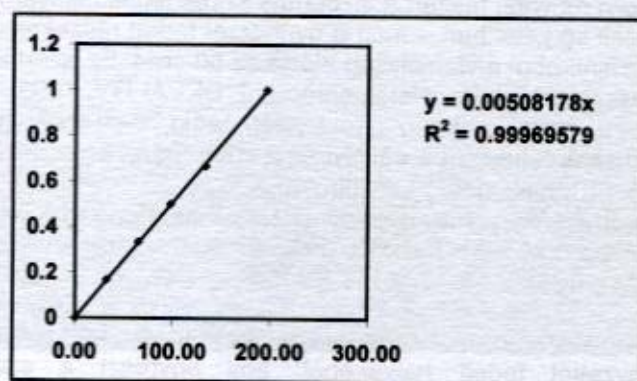
A szabad foszfin tartalmát úgy határoztuk meg, hogy az üvegedények légterének aliquot részét – Hamilton gáztömör fecskendőket alkalmazva – közvetlenül rászűrtük a gázkromatográfra. A kapott értéket extrapoláltuk az üvegedény teljes légterére. A matrix-bound foszfin meghatározására az eredetileg élelmiszerkémikusok által kifejlesztett módszert (vö. GASSMANN 1994) használtuk. A matrix-bound foszfin felszabadítására mind savas (pl. kénsav), mind

alkálikus (pl. nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid) vegyületeket alkalmaznak. Az általunk végzett meghatározások során a kálium-hidroxid alkalmazása mellett döntöttünk (vö. DEVAI I. et al. 1999), mivel így egyúttal a gázkromatográfiás meghatározás során a kolonnát szennyező hidrogén-szulfidtól és széndioxidtól is meg tudtuk szabadulni. Széndioxid és hidrogén-szulfid ugyanis többnyire nagy mennyiségben keletkezik az üledékek anaerob inkubációja során. A szabad foszfin meghatározása után ezért 1,0 ml koncentrált kálium-hidroxidot adtunk mindegyik üvegedénybe, majd pontosan 10 perc eltelte után meghatároztuk a légtér összes (szabad + felszabadított matrix-bound) foszfin tartalmát, a légtér aliquot részének gázkromatográfiás vizsgálatával.

3.3.2. Gázkromatográfiás meghatározás

Az elmúlt húsz évben számos közlemény foglalkozott a foszfin gázkromatográfiás meghatározásával (vö. DEVAI I. et al. 1999). Ezek közül munkánk során a foszfor-nitrogén-termoionizációs detektor használata mellett döntöttünk, mivel ez a detektor egyrészt igen érzékeny a foszfinra, másrészt foszforüzeműben (ahogy használtuk) foszforspecifikus.

Az üvegedény légtérében lévő és az inkubáció során keletkező gázok (pl. foszfin, nitrogén, metán, metántiol) szétválasztására használt kolonna típusa: 1,8 m x 1,8" OD Teflon (FEP) 80/100 Chromosorb 103. A használt gázkromatográf: Perkin Elmer Model 8700, foszforüzemű foszfor-nitrogén-termoionizációs detektorral felszerelve. Az alkalmazott vivőgáz: nagy tisztaságú hélium, 20 ml/perc áramlási sebességgel. A detektor hőmérséklete 155 °C volt, a kolonnatéré 75 °C (isoterm), az injektoré pedig 110 °C. A hitelesítés során standard gázként nitrogénben hígított 44 ppm foszfint használtunk (Certified Standard Gas - Matheson Gas Products, Inc.). A 3. ábrán a foszfinhitelesítés során kapott egyenes és adatai, míg a 4. ábrán egy tipikus, a hitelesítés során kapott kromatogram látható.



3. ábra

A foszfinhitelesítés során kapott egyenes és adatai.

RUN 11 11:49 2/08/18
 METHOD CURRENT
 DETECTOR 2 ----- ATTN 32
 REFERENCE 1 ----- ATTN 64
 BASELINE 2 -----



RUN 11 11:49 2/08/18

METHOD CURRENT

CALCULATION: *

DETECTOR 2

RT	AREA	BC	AREAX
0.262	0.0240		0.0789
1.296	30.4129		99.9210

2 PEAKS) AREA/HT REJECT

4. ábra

Egy tipikus, a hitelesítés során kapott foszfinkromatogram.

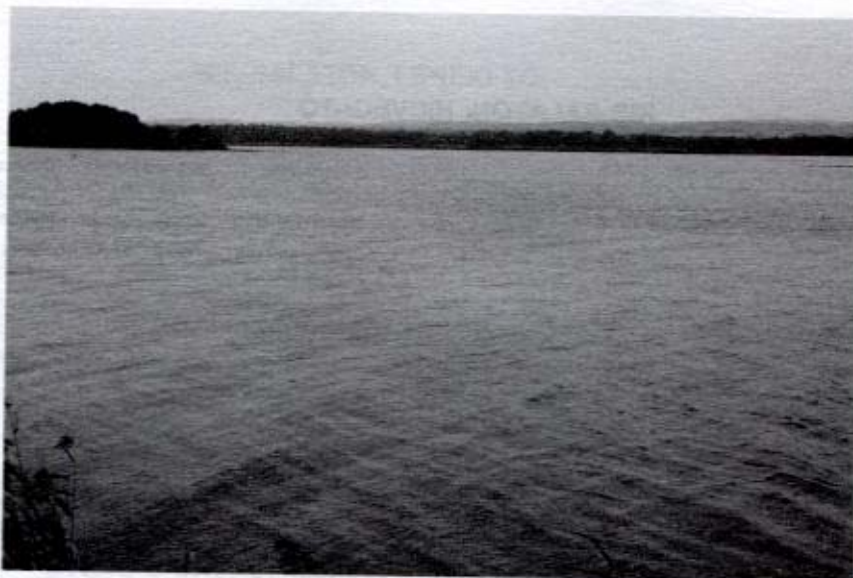
4. EREDMÉNYEK

4.1. A helyszíni mérések eredményei

Kiindulási alaphelyzetként arra kell rámutatnunk, hogy a helyszíni vizsgálatok alapján egyértelműen nagyon csekély mértékű vízborításról, sőt a Fenéki-tó sávolyi és vörsi részén a vízborítás szinte teljes hiányáról számolhattunk be. A mintavételi körzetekben – még a nyíltvízzel fedett részeken is – alig lehetett olyan helyet találni, ahol a vízmélység elérte az 50 cm-t. Ez azért volt feltűnő, mert az 1997. évi kénforgalmi vizsgálatok során (vö. DÉVAI GY. 1998) a Hídvégi-tóban még 125–150 cm-es, a Fenéki-tó ingói részén pedig 75–100 cm-es mélységben is tudtunk vízmintákat venni, sőt a sávolyi és a vörsi részeken is – legalább nagyobb foltokban – 25–50 cm-es vízborítás volt.

A vízhőmérséklet – a hűvös időjárásnak megfelelően – jóval elmaradt az augusztus elején szokásos értékektől, de a nyitott, ill. a mocsári növényzettel fedett helyek közötti – mintegy 3 °C-nyi – különbség most is jól kimutatható volt (1. táblázat).

A zavarosság a nyíltvízes helyeken mintegy kétszer nagyobb volt a mocsárinövényzettel fedett helyekénél, ami egyrészt a szeles idő miatti felkeveredésnek, másrészt a jelentős (erős vízszíneződést is eredményező) autotrófikus planktontömegnek tulajdonítható.



1. fénykép

A Hídvégi-tó nyíltvízi mintavételi helyének látképe (4. víztáj, 1. mintavételi hely – KB-H4-1 – Fotó: DÉVAI GYÖRGY).



2. fénykép

A Fenéki-tó nyíltvízi mintavételi helyének látképe (1. víztáj, 1. mintavételi hely – KB-F1-1 – Fotó: DÉVAI GYÖRGY).

KIS-BALATON: HÍDVÉGI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
			Kiindulási érték ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag
H4-1-1-F	19	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	0,28	0,00	155,85
H4-1-2-F	18	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	0,98	0,30	196,34
H4-1-3-F	13	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	0,21	0,00	194,11
H4-1-1-K	10	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	0,52	0,10	68,87
H4-1-2-K	12	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	0,29	0,13	71,72
H4-1-3-K	54	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	0,32	0,16	174,69
H4-1-1-A	11	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	0,26	0,18	58,89
H4-1-2-A	52	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	0,13	0,22	95,28
H4-1-3-A	14	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	0,73	0,00	76,12

2. táblázat

A Hidvégi-tó nyíltvízi üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (n.a.)

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
			Kiindulási érték ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag
F1-1-1-F	28	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	0,64	0,23	68,93
F1-1-2-F	27	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	0,28	0,46	167,03
F1-1-3-F	26	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	0,22	0,10	100,39
F1-1-1-K	25	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	0,30	0,15	209,79
F1-1-2-K	23	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	0,23	0,07	158,13
F1-1-3-K	24	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	0,19	0,07	156,42
F1-1-1-A	21	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	3,78	0,53	199,90
F1-1-2-A	22	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	0,18	0,13	176,57
F1-1-3-A	20	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	0,75	0,00	190,25

3. táblázat

A Fenéki-tó nyíltvízi üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (n.a.)

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
			Kiindulási érték ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag
F2-1-1-F	36	növényes üledék, felső 10 cm	0,54	0,22	102,03
F2-1-2-F	38	növényes üledék, felső 10 cm	0,34	0,49	104,32
F2-1-3-F	37	növényes üledék, felső 10 cm	0,35	0,07	112,12
F2-1-1-K	39	növényes üledék, középső 10 cm	0,67	0,19	76,28
F2-1-2-K	33	növényes üledék, középső 10 cm	3,58	0,35	81,20
F2-1-3-K	31	növényes üledék, középső 10 cm	0,41	0,07	33,51
F2-1-1-A	32	növényes üledék, alsó 10 cm	0,67	0,68	84,53
F2-1-2-A	30	növényes üledék, alsó 10 cm	0,42	0,28	33,51
F2-1-3-A	29	növényes üledék, alsó 10 cm	0,73	0,11	26,87

4. táblázat

A Fenéki-tó növényes (nádas) üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (n.a.)

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
			Kiindulási érték ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag
F5-1-1-F	43	növényes üledék, felső 10 cm	0,22	0,35	63,87
F5-1-2-F	42	növényes üledék, felső 10 cm	0,52	0,86	138,49
F5-1-3-F	41	növényes üledék, felső 10 cm	0,74	0,86	144,31
F5-1-1-K	40	növényes üledék, középső 10 cm	0,28	0,00	133,62
F5-1-2-K	15	növényes üledék, középső 10 cm	0,25	0,14	83,06
F5-1-3-K	16	növényes üledék, középső 10 cm	0,21	0,00	89,18
F5-1-1-A	17	növényes üledék, alsó 10 cm	0,44	0,00	116,70
F5-1-2-A	34	növényes üledék, alsó 10 cm	0,40	0,19	160,73
F5-1-3-A	35	növényes üledék, alsó 10 cm	0,28	0,13	86,05

5. táblázat

A Fenéki-tó növényes (víz alatti) üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (n.a.)

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
			Kiindulási érték ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg nedves anyag
F13-2-1-F	53	növényes üledék, felső 10 cm	0,17	0,11	159,72
F13-2-2-F	51	növényes üledék, felső 10 cm	0,25	0,14	82,64
F13-2-3-F	48	növényes üledék, felső 10 cm	0,20	0,10	91,40
F13-2-1-K	49	növényes üledék, középső 10 cm	0,23	0,15	278,05
F13-2-2-K	47	növényes üledék, középső 10 cm	0,25	0,00	158,52
F13-2-3-K	50	növényes üledék, középső 10 cm	0,35	0,10	90,42
F13-2-1-A	45	növényes üledék, alsó 10 cm	0,38	0,11	69,07
F13-2-2-A	46	növényes üledék, alsó 10 cm	0,30	0,00	62,63
F13-2-3-A	44	növényes üledék, alsó 10 cm	1,22	0,54	66,27

6. táblázat

A Fenéki-tó növényes (felületi nedvességű) üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (n.a.)



3. fénykép

A Fenéki-tó döntően nádassal borított mintavételi helyének látképe (2. víztáj, 1. mintavételi hely – KB-F2-1 – Fotó: DÉVAI GYÖRGY).

KIS-BALATON: HÍDVÉGI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Száras anyag tartalom %	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
				Kiindulási érték ng/kg száraz anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg száraz anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg száraz anyag
H4-1-1-F	19	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	30,14	0,93	0,00	517,14
H4-1-2-F	18	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	27,67	3,54	1,08	709,63
H4-1-3-F	13	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	30,00	0,70	0,00	647,03
H4-1-1-K	10	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	37,67	1,38	0,27	182,81
H4-1-2-K	12	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	34,38	0,84	0,38	208,64
H4-1-3-K	54	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	34,90	0,92	0,46	500,52
H4-1-1-A	11	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	31,13	0,84	0,58	189,18
H4-1-2-A	52	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	33,14	0,39	0,66	287,53
H4-1-3-A	14	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	34,05	2,14	0,00	223,55

7. táblázat

A Hídvégi-tó nyíltvízi üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (sz.a.)

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Száras anyag tartalom %	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
				Kiindulási érték ng/kg száraz anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg száraz anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg száraz anyag
F1-1-1-F	28	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	13,66	4,68	1,68	504,49
F1-1-2-F	27	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	13,55	2,07	3,40	1233,07
F1-1-3-F	26	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	16,47	1,34	0,61	609,51
F1-1-1-K	25	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	21,72	1,38	0,69	965,79
F1-1-2-K	23	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	21,96	1,05	0,32	720,06
F1-1-3-K	24	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	20,40	0,93	0,34	766,76
F1-1-1-A	21	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	22,64	16,70	2,34	883,04
F1-1-2-A	22	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	22,31	0,81	0,58	791,41
F1-1-3-A	20	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	23,15	3,24	0,00	821,75

8. táblázat

A Fenéki-tó nyíltvízi üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (sz.a.)

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Száras anyag tartalom %	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
				Kiindulási érték ng/kg száraz anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg száraz anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg száraz anyag
F2-1-1-F	36	növényes üledék, felső 10 cm	21,15	2,55	1,04	482,50
F2-1-2-F	36	növényes üledék, felső 10 cm	13,58	2,50	3,61	768,04
F2-1-3-F	37	növényes üledék, felső 10 cm	13,21	2,65	0,53	848,43
F2-1-1-K	39	növényes üledék, középső 10 cm	20,35	3,29	0,93	374,80
F2-1-2-K	33	növényes üledék, középső 10 cm	18,80	19,04	1,86	431,91
F2-1-3-K	31	növényes üledék, középső 10 cm	11,31	3,63	0,62	296,30
F2-1-1-A	32	növényes üledék, alsó 10 cm	24,71	2,71	2,75	342,11
F2-1-2-A	30	növényes üledék, alsó 10 cm	15,81	2,66	1,77	211,95
F2-1-3-A	29	növényes üledék, alsó 10 cm	12,33	5,92	0,89	217,99

9. táblázat

A Fenéki-tó növényes (nádas) üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (sz.a.)

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Száras anyag tartalom %	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
				Kiindulási érték ng/kg száraz anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg száraz anyag	Hét nap inkubáció után ng/kg száraz anyag
F5-1-1-F	43	növényes üledék, felső 10 cm	16,27	1,35	2,15	392,45
F5-1-2-F	42	növényes üledék, felső 10 cm	16,63	3,13	5,17	832,59
F5-1-3-F	41	növényes üledék, felső 10 cm	12,23	6,05	7,03	1180,08
F5-1-1-K	40	növényes üledék, középső 10 cm	16,80	1,67	0,00	795,43
F5-1-2-K	15	növényes üledék, középső 10 cm	16,41	1,52	0,85	506,27
F5-1-3-K	16	növényes üledék, középső 10 cm	20,43	1,03	0,00	436,47
F5-1-1-A	17	növényes üledék, alsó 10 cm	29,39	1,50	0,00	397,09
F5-1-2-A	34	növényes üledék, alsó 10 cm	26,92	1,49	0,71	597,16
F5-1-3-A	35	növényes üledék, alsó 10 cm	25,54	1,10	0,51	336,86

10. táblázat

A Fenéki-tó növényes (víz alatti) üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (sz.a.)

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	Száras anyag tartalom	Matrix-bound foszfin	Szabad foszfin	Összes foszfin
				Kiindulási érték	Hét nap inkubáció után	Hét nap inkubáció után
			%	ng/kg száraz anyag	ng/kg száraz anyag	ng/kg száraz anyag
F13-2-1-F	53	növényes üledék, felső 10 cm	25,79	0,66	0,43	619,22
F13-2-2-F	51	növényes üledék, felső 10 cm	21,75	1,15	0,64	380,00
F13-2-3-F	48	növényes üledék, felső 10 cm	33,27	0,60	0,30	274,73
F13-2-1-K	49	növényes üledék, középső 10 cm	33,85	0,68	0,44	821,37
F13-2-2-K	47	növényes üledék, középső 10 cm	30,87	0,81	0,00	513,45
F13-2-3-K	50	növényes üledék, középső 10 cm	33,53	1,04	0,30	269,65
F13-2-1-A	45	növényes üledék, alsó 10 cm	56,63	0,67	0,19	121,96
F13-2-2-A	46	növényes üledék, alsó 10 cm	35,31	0,85	0,00	177,39
F13-2-3-A	44	növényes üledék, alsó 10 cm	53,56	2,28	1,01	123,74

11. táblázat

A Fenéki-tó növényes (felületi nedvességű) üledékéből vett minták foszfinproduktions-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények (sz.a.)



4. fénykép

A Fenéki-tó kevert mocsárinövényes, vízborítású mintavételi helyének látképe (5. vztáj, 1. mintavételi hely – KB-F5-1 – Fotó: DÉVAI GYÖRGY).

KIS-BALATON: HÍDVÉGI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL
			ng/kg nedves anyag/nap	ng/kg száraz anyag/nap
H4-1-1-F	19	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	22,22	73,74
H4-1-2-F	18	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	27,91	100,87
H4-1-3-F	13	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	27,70	92,33
H4-1-1-K	10	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	9,76	25,92
H4-1-2-K	12	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	10,20	29,69
H4-1-3-K	54	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	24,91	71,37
H4-1-1-A	11	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	8,38	26,91
H4-1-2-A	52	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	13,59	41,02
H4-1-3-A	14	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	10,77	31,63

12. táblázat

A Hidvégi-tó nyíltvízi üledékéből vett minták foszfinprodukción-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL
			ng/kg nedves anyag/nap	ng/kg száraz anyag/nap
F1-1-1-F	28	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	9,76	71,40
F1-1-2-F	27	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	23,82	175,86
F1-1-3-F	26	nyíltvízi üledék, felső 10 cm	14,31	86,88
F1-1-1-K	25	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	29,93	137,77
F1-1-2-K	23	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	22,56	102,72
F1-1-3-K	24	nyíltvízi üledék, középső 10 cm	22,32	109,40
F1-1-1-A	21	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	28,02	123,76
F1-1-2-A	22	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	25,20	112,94
F1-1-3-A	20	nyíltvízi üledék, alsó 10 cm	27,07	116,93

13. táblázat

A Fenéki-tó nyíltvízi üledékéből vett minták foszfinprodukción-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL
			ng/kg nedves anyag/nap	ng/kg száraz anyag/nap
F2-1-1-F	36	növényes üledék, felső 10 cm	14,50	68,56
F2-1-2-F	38	növényes üledék, felső 10 cm	14,85	109,36
F2-1-3-F	37	növényes üledék, felső 10 cm	15,97	120,83
F2-1-1-K	39	növényes üledék, középső 10 cm	10,80	53,07
F2-1-2-K	33	növényes üledék, középső 10 cm	11,09	58,98
F2-1-3-K	31	növényes üledék, középső 10 cm	4,73	41,81
F2-1-1-A	32	növényes üledék, alsó 10 cm	11,98	48,49
F2-1-2-A	30	növényes üledék, alsó 10 cm	4,73	29,90
F2-1-3-A	29	növényes üledék, alsó 10 cm	3,73	30,30

14. táblázat

A Fenéki-tó növényes (nádas) üledékéből vett minták foszfinprodukción-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL
			ng/kg nedves anyag/nap	ng/kg száraz anyag/nap
F5-1-1-F	43	növényes üledék, felső 10 cm	9,09	55,87
F5-1-2-F	42	növényes üledék, felső 10 cm	19,71	118,49
F5-1-3-F	41	növényes üledék, felső 10 cm	20,51	167,72
F5-1-1-K	40	növényes üledék, középső 10 cm	19,05	113,40
F5-1-2-K	15	növényes üledék, középső 10 cm	11,83	72,11
F5-1-3-K	16	növényes üledék, középső 10 cm	12,71	62,21
F5-1-1-A	17	növényes üledék, alsó 10 cm	16,61	56,51
F5-1-2-A	34	növényes üledék, alsó 10 cm	22,90	85,10
F5-1-3-A	35	növényes üledék, alsó 10 cm	12,25	47,97

15. táblázat

A Fenéki-tó növényes (viz alatti) üledékéből vett minták foszfinprodukción-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények

KIS-BALATON, FENÉKI-TÓ

Minta jele	Labor sorszám	Minta	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL	FOSZFINPRODUKCIÓS- POTENCIÁL
			ng/kg nedves anyag/nap	ng/kg száraz anyag/nap
F13-2-1-F	53	növényes üledék, felső 10 cm	22,79	88,37
F13-2-2-F	51	növényes üledék, felső 10 cm	11,77	54,12
F13-2-3-F	48	növényes üledék, felső 10 cm	13,03	39,16
F13-2-1-K	49	növényes üledék, középső 10 cm	39,69	117,24
F13-2-2-K	47	növényes üledék, középső 10 cm	22,61	73,23
F13-2-3-K	50	növényes üledék, középső 10 cm	12,87	38,37
F13-2-1-A	45	növényes üledék, alsó 10 cm	9,81	17,33
F13-2-2-A	46	növényes üledék, alsó 10 cm	8,90	25,22
F13-2-3-A	44	növényes üledék, alsó 10 cm	9,29	17,35

16. táblázat

A Fenéki-tó növényes (felületi nedvességű) üledékéből vett minták foszfinprodukción-potenciáljának meghatározása során kapott eredmények



5. fénykép

A Fenéki-tó kevert mocsárinövényes, nedvesfelszínű mintavételi helyének látképe (13. víztáj, 2. mintavételi hely – KB-F13-2 – Fotó: DÉVAI GYÖRGY).

A pH értékei a Kis-Balatonra általában jellemző képet mutatták, az enyhén savas és az enyhén lúgos (6–9 közötti) tartományba tartoztak. A várakozásnak megfelelően a mért értékek az erősen algás nyíltvízes helyeken az enyhén lúgos, a mocsárinövényzettel fedett helyeken pedig az enyhén savas jelleget mutattak.

A vezetőképesség az itteni átlagos helyzetképeknek megfelelő volt, 350–600 μS közötti értékekkel, nem markáns és nem is tendenciajellegű különbségekkel.

Nem mondható el ugyanez az oldott oxigén mennyisége és az oxigéntelítettség esetében, különösen az 1997-ben észlelt állapothoz viszonyítva. 2002-ben oldott oxigént – legalább nyomokban – mindenütt ki lehetett mutatni, még a vízfenék közelében is. 1997-ben viszont a mocsárinövényzettel borított helyek vizében egyáltalán nem volt oldott oxigén, még a felszínen sem, ekkor a teljes vízoszlop anaerobnak bizonyult. A másik lényeges különbséget a Hídvégi-tónál észleltük, ahol 1997-ben a felszíntől a fenékig alig változott az oldott oxigén mennyisége, most viszont látványos csökkenését tapasztaltuk (az oxigéntelítettség 89%-ról 10%-ra esett vissza). Egyedül a Fenéki-tó nyíltvízes részén mértünk korábban és jelenleg is közel hasonlóan jelentős (enyhe túltelítettséget eredményező), s mindkétszer a felszíntől a fenékig csaknem azonos értékeket.

Az oxigéntartalom változásának megfelelően alakult a redoxiviszonyokat tükröző elektródpotenciál értéke is, amelyek alapján a nyíltvízes helyeken valószínűleg a vas-mangán-rendszer, a mocsárinövényes helyeken pedig a kénformák (főként a szulfát $\rightarrow$ elemi kén) átalakulási folyamatainak dominanciájára lehet következtetni.

4.2. A foszfinproduktions potenciál meghatározása során kapott eredmények

4.2.1. Kis-Balaton, Hídvégi-tó, nyíltvízi üledék (KB-H4/1, ill. H4-1)

4.2.1.1. Az üledék felső rétege

A Kis-Balaton Hídvégi-tavából származó üledék felső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,21–0,98 ng/kg nedves anyag, ill. 0,70–3,54 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 2. és 7. táblázat). A foszfinproduktions potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 155,85–196,34 ng/kg nedves anyag, ill. 517,14–709,63 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,00–0,15%-át tette ki (vö. 2. és 7. táblázat). Az üledék felső 10 cm-es rétegének foszfinproduktions potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (137–2822 ng/kg száraz anyag/nap – DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (22,22–27,91 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 73,74–100,87 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 12. táblázat).

4.2.1.2. Az üledék középső rétege

A Kis-Balaton Hídvégi-tavából származó üledék középső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,29–0,52 ng/kg nedves anyag, ill. 0,84–1,38 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 2. és 7. táblázat). A foszfinproduktions potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várákozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 68,87–174,69 ng/kg nedves anyag, ill. 182,81–500,52 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,09–0,18%-át tette ki (vö. 2. és 7. táblázat). Az üledék középső 10 cm-es rétegének foszfinproduktions potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAI I. et al. 1999) kisebb érték tartományban mozgott (9,76–24,91 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 25,92–71,37 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 12. táblázat).

A Kis-Balaton Hídvégi-tavából származó üledék foszfinproduktions potenciáljának meghatározása során kapott kromatogramok közül egy-egy jellegzeteset az 5. és a 6. ábrákon mutatunk be.

4.2.1.3. Az üledék alsó rétege

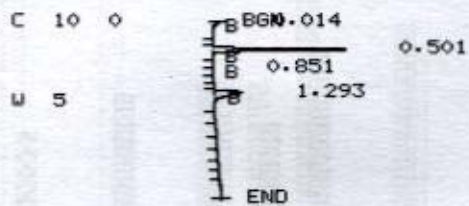
A Kis-Balaton Hídvégi-tavából származó üledék alsó 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,13–0,73 ng/kg nedves anyag, ill. 0,39–2,14 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 2. és 7. táblázat). A foszfinproduktions potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várákozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 58,89–95,28 ng/kg nedves anyag, ill. 189,18–287,53 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,00–0,31%-át tette ki (vö. 2. és 7. táblázat). Az üledék alsó 10 cm-es rétegének foszfinproduktions potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (8,38–13,59 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 26,91–41,02 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 12. táblázat).

A Kis-Balatonból vett üledékminták elemzése és foszfinproduktions potenciáljának meghatározása során kapott eredményeket – mintának száma – a 7–10. ábrákon mutatjuk be a Hídvégi-tavi mintavételi hely (KB-H4/1) esetében kapott értékek alapján.

RUN 137 14:10 2/08/25

METHOD CURRENT

DETECTOR 2 ——— ATTN 32
REFERENCE 1 - - - - - ATTN 64
BASELINE 2



RUN 137 14:10 2/08/25

METHOD CURRENT

CALCULATION: %

DETECTOR 2

RT	AREA	BC	AREA%
0.014	0.0052		0.1353
0.501	2.8237		73.1315
0.851	0.0054		0.1408
1.293	1.0267		26.5922

4 PEAKS > AREA/HT REJECT

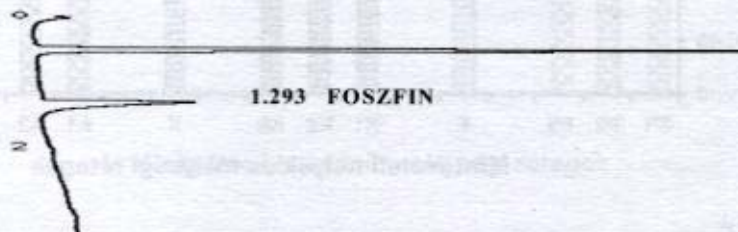
5. ábra

Egy jellemző kromatogram a Kis-Balaton üledékéből vett minta foszfinproduktions potenciáljának meghatározása során (H4-1-1-K jelű minta).

RUN 137 14:10 2/08/25

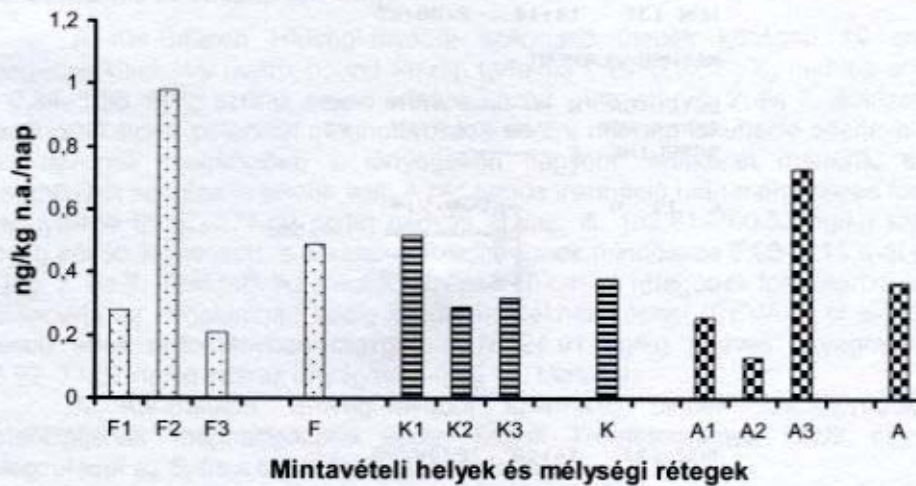
METHOD CURRENT

DETECTOR 2 ——— ATTN 8



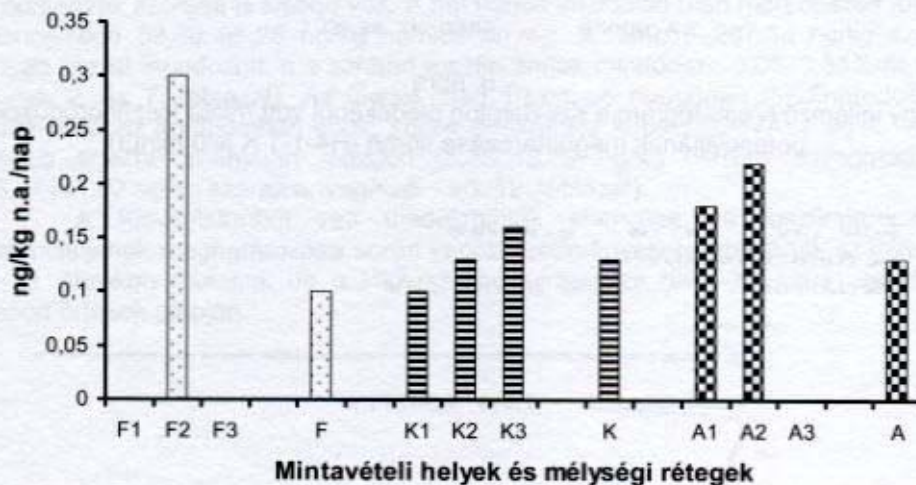
6. ábra

Az 5. ábrán lévő kromatogram nagyítva (H4-1-1-K jelű minta).



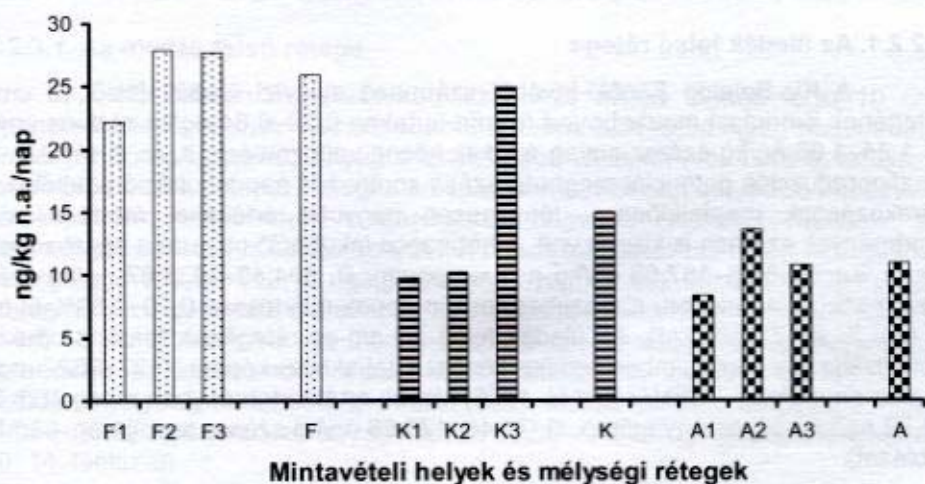
7. ábra

A "matrix-bound" foszfin kiindulási mennyisége a Felső-tározó (Hídvégi-tó) nyíltvízes mintavételi helyéről (KB-H4/1 az 1-2. ábrán, H4-1 a 2-16. táblázatokon) vett 30 cm-es üledékoszlopban (F = felső, K = középső, A = alsó 10-10 cm-es üledékréteg átlagértékei; 1, 2, 3 = a 10 cm-es egyedi minták értékei).



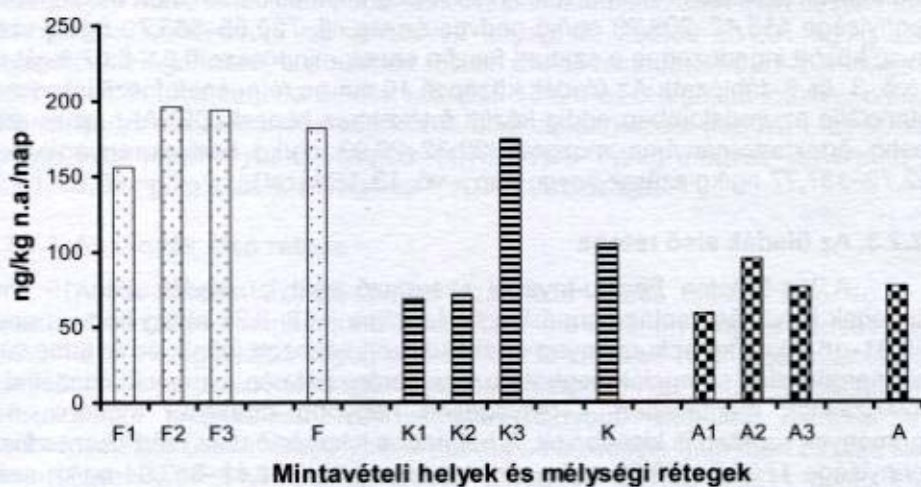
8. ábra

A szabad foszfin mennyisége hét napos inkubáció után a Felső-tározó (Hídvégi-tó) nyíltvízes mintavételi helyéről vett 30 cm-es üledékoszlopban.



9. ábra

Az összes foszfin mennyisége hét napos inkubáció után a Felső-tározó (Hídvégi-tó) nyíltvízes mintavételi helyéről (KB-H4/1 az 1-2. ábrán, H4-1 a 2-16. táblázatokon) vett 30 cm-es üledékoszlopban (F = felső, K = középső, A = alsó 10-10 cm-es üledékréteg átlagértékei; 1, 2, 3 = a 10 cm-es egyedi minták értékei).



10. ábra

A foszfinproduktions potenciál értékei a Felső-tározó (Hídvégi-tó) nyíltvízes mintavételi helyéről vett 30 cm-es üledékoszlopban.

4.2.2. Kis-Balaton, Fenéki-tó, nyíltvízi üledék (KB-F1/1, ill. F1-1)

4.2.2.1. Az üledék felső rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó nyíltvízi üledék felső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,22–0,64 ng/kg nedves anyag, ill. 1,34–4,68 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 3. és 8. táblázat). A foszfinprodukciós potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 68,93–167,03 ng/kg nedves anyag, ill. 504,49–1233,07 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,10–0,33%-át tette ki (vö. 3. és 8. táblázat). Az üledék felső 10 cm-es rétegének foszfinprodukciós potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (137–2822 ng/kg száraz anyag/nap – DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (9,76–23,82 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 71,40–175,86 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 13. táblázat).

4.2.2.2. Az üledék középső rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó nyíltvízi üledék középső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,19–0,30 ng/kg nedves anyag, ill. 0,93–1,38 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 3. és 8. táblázat). A foszfinprodukciós potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 156,42–209,79 ng/kg nedves anyag, ill. 720,06–965,79 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,04–0,07 %-át tette ki (vö. 3. és 8. táblázat). Az üledék középső 10 cm-es rétegének foszfinprodukciós potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (22,32–29,93 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 102,72–137,77 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 13. táblázat).

4.2.2.3. Az üledék alsó rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó nyíltvízi üledék alsó 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,18–3,78 ng/kg nedves anyag, ill. 0,81–16,70 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 3. és 8. táblázat). A foszfinprodukciós potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 176,57–199,90 ng/kg nedves anyag, ill. 791,41–883,04 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,00–0,27%-át tette ki (vö. 3. és 8. táblázat). Az üledék alsó 10 cm-es rétegének foszfinprodukciós potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (25,20–28,02 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 112,94–123,76 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 13. táblázat).

4.2.3. Kis-Balaton, Fenéki-tó, nádas üledék (KB-F2/1, ill, F2-1)

4.2.3.1. Az üledék felső rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó nádas üledék felső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,34–0,54 ng/kg nedves anyag, ill. 2,50–2,65 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 4. és 9. táblázat). A foszfinproduktions potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 102,03–112,12 ng/kg nedves anyag, ill. 482,50–848,43 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,06–0,47%-át tette ki (vö. 4. és 9. táblázat). Az üledék felső 10 cm-es rétegének foszfinproduktions potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (137–2822 ng/kg száraz anyag/nap – DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (14,50–15,97 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 68,56–120,83 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 14. táblázat).

4.2.3.2. Az üledék középső rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó nádas üledék középső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,41–3,58 ng/kg nedves anyag, ill. 3,29–19,04 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 4. és 9. táblázat). A foszfinproduktions potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 33,51–81,20 ng/kg nedves anyag, ill. 296,30–431,91 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,21–0,43%-át tette ki (vö. 4. és 9. táblázat). Az üledék középső 10 cm-es rétegének foszfinproduktions potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (4,73–11,09 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 41,81–58,98 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 14. táblázat).

4.2.3.3. Az üledék alsó rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó nádas üledék alsó 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,42–0,73 ng/kg nedves anyag, ill. 2,66–5,92 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 4. és 9. táblázat). A foszfinproduktions potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 26,87–84,53 ng/kg nedves anyag, ill. 211,95–342,11 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,41–0,84 %-át tette ki (vö. 4. és 9. táblázat). Az üledék alsó 10 cm-es rétegének foszfinproduktions potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (3,73–11,98 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 29,90–48,49 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 14. táblázat).

4.2.4. Kis-Balaton, Fenéki-tó, növényes (víz alatti) üledék (KB-F5/1, ill. F5-1)

4.2.4.1. Az üledék felső rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó növényes (víz alatti) üledék felső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,22–0,74 ng/kg nedves anyag, ill. 1,35–6,05 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 5. és 10. táblázat). A foszfinprodukciós potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 63,87–144,31 ng/kg nedves anyag, ill. 392,45–1180,08 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,55–0,62%-át tette ki (vö. 5. és 10. táblázat). Az üledék felső 10 cm-es rétegének foszfinprodukciós potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (137–2822 ng/kg száraz anyag/nap – DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (9,09–20,51 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 55,87–167,72 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 15. táblázat).

4.2.4.2. Az üledék középső rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó növényes (víz alatti) üledék középső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,21–0,28 ng/kg nedves anyag, ill. 1,03–1,67 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 5. és 10. táblázat). A foszfinprodukciós potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 83,06–133,62 ng/kg nedves anyag, ill. 436,47–795,43 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,00–0,17%-át tette ki (vö. 5. és 10. táblázat). Az üledék középső 10 cm-es rétegének foszfinprodukciós potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (11,83–19,05 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 62,21–113,40 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 15. táblázat).

4.2.4.3. Az üledék alsó rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó növényes (víz alatti) üledék alsó 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,28–0,44 ng/kg nedves anyag, ill. 1,10–1,50 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 5. és 10. táblázat). A foszfinprodukciós potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 86,05–160,73 ng/kg nedves anyag, ill. 336,86–597,16 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,00–0,15%-át tette ki (vö. 5. és 10. táblázat). Az üledék alsó 10 cm-es rétegének foszfinprodukciós potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (12,25–22,90

ng/kg nedves anyag/nap, ill. 47,97–85,10 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 15. táblázat).

4.2.5. Kis-Balaton, Fenéki-tó, növényes (nedves) üledék (KB-F13/2, ill. F13-2)

4.2.5.1. Az üledék felső rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó növényes (nedves) üledék felső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,17–0,25 ng/kg nedves anyag, ill. 0,60–1,15 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 6. és 11. táblázat). A foszfinproduktions potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 82,64–159,72 ng/kg nedves anyag, ill. 274,73–619,22 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,07–0,17%-át tette ki (vö. 6. és 11. táblázat). Az üledék felső 10 cm-es rétegének foszfinproduktions potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (137–2822 ng/kg száraz anyag/nap – DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (11,77–22,79 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 39,16–88,37 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 16. táblázat).

4.2.5.2. Az üledék középső rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó növényes (nedves) üledék középső 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,23–0,35 ng/kg nedves anyag, ill. 0,68–1,04 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 6. és 11. táblázat). A foszfinproduktions potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 90,42–278,05 ng/kg nedves anyag, ill. 269,65–821,37 ng/kg száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,00–0,11%-át tette ki (vö. 6. és 11. táblázat). Az üledék középső 10 cm-es rétegének foszfinproduktions potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAI I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (12,87–39,69 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 38,37–117,24 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 16. táblázat).

4.2.5.3. Az üledék alsó rétege

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó növényes (nedves) üledék alsó 10 cm-es rétegének kiindulási matrix-bound foszfin tartalma 0,30–1,22 ng/kg nedves anyag, ill. 0,67–2,28 ng/kg száraz anyag értékek között változott (vö. 6. és 11. táblázat). A foszfinproduktions potenciál meghatározása során, hét nap inkubáció elteltével – a várakozásnak megfelelően – lényegesen nagyobb értékeket mértünk, s az eredmények szórása is kisebb volt. A hét napos inkubáció után mért összes foszfin mennyisége 62,63–69,07 ng/kg nedves anyag, ill. 121,96–177,39 ng/kg

száraz anyag között ingadozott, s a szabad foszfin ennek mindössze 0,00–0,81%-át tette ki (vö. 6. és 11. táblázat). Az üledék alsó 10 cm-es rétegének foszfinproduktions potenciálja az irodalomban eddig közölt értékekhez képest (DEVAL I. et al. 1999) kisebb értéktartományban mozgott (8,90–9,81 ng/kg nedves anyag/nap, ill. 17,33–25,22 ng/kg száraz anyag/nap – vö. 16. táblázat).

A Kis-Balaton Fenéki-tavából származó növényes (nedves) üledék foszfinproduktions potenciáljának meghatározása során kapott kromatogramok közül az egyik jellegzeteset a 11. és a 12. ábrákon mutatjuk be.

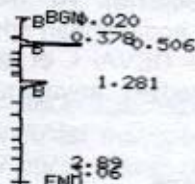
RUN 171 16:27 2/08/25

METHOD CURRENT

DETECTOR 2 ——— ATTN 32
REFERENCE 1 - - - - - ATTN 64
BASELINE 2

C 10 0

W 5



RUN 171 16:27 2/08/25

METHOD CURRENT

CALCULATION: x

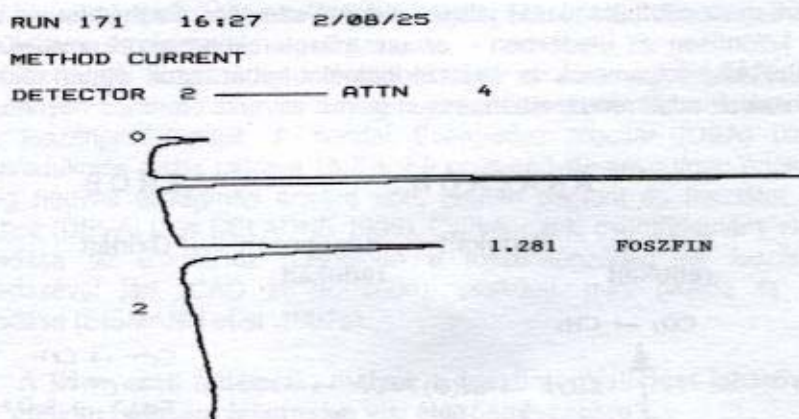
DETECTOR 2

RT	AREA	BC	AREAX
0.020	0.0386		1.5082
0.378	0.0044	V	0.1718
0.506	1.4678		57.3363
1.281	0.9880		38.5969
2.89	0.0239	T	0.9354
3.06	0.0371	V	1.4510

6 PEAKS > AREA/HT REJECT

11. ábra

Egy jellemző kromatogram a Kis-Balaton üledékéből vett minta foszfinproduktions potenciáljának meghatározása során (F13-2-3-A jelű minta).



12. ábra

A 11. ábrán lévő kromatogram nagyítva (F13-2-3-A jelű minta).

5. Az eredmények értékelése

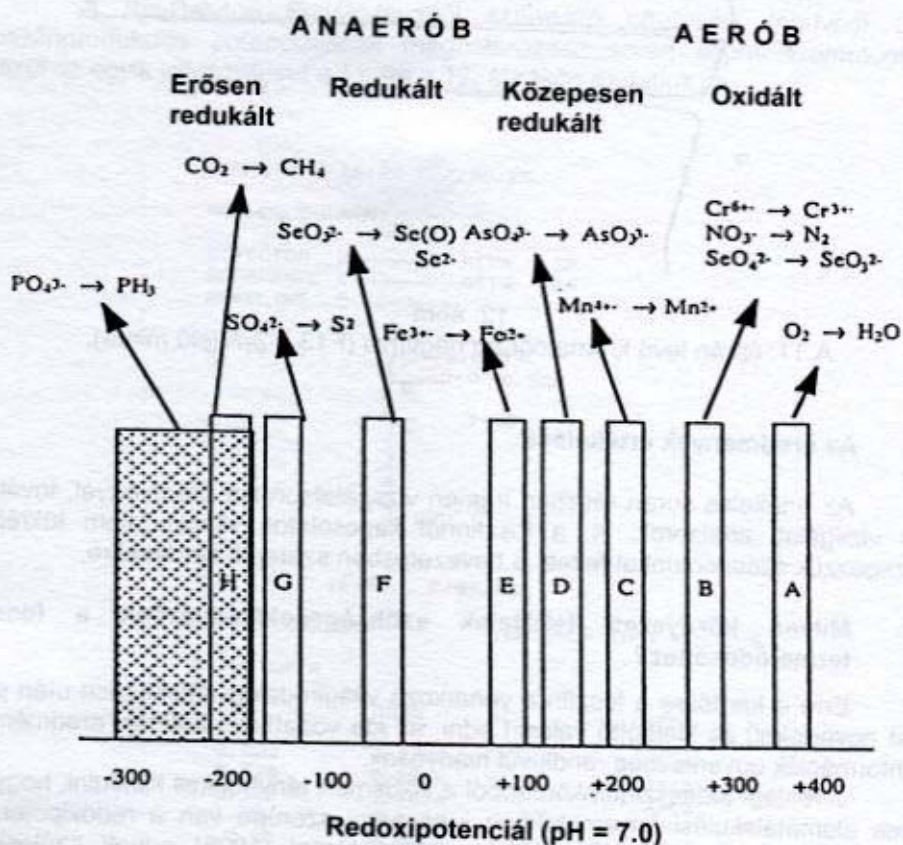
Az értékelés során részben a jelen vizsgálsorozat eredményei, továbbá más vizsgálati adatsorok, ill. a foszfinnal kapcsolatos világirodalom tükrében összegezzük álláspontunkat feltett, a bevezetésben szereplő kérdésekre.

5.1. Milyen környezeti feltételek szükségesek/kedvezőek a foszfin termelődéséhez?

Erre a kérdésre a foszfinra vonatkozó világirodalom áttekintése után sem lehet egyértelmű és kielégítő választ adni, az ide vonatkozó kutatási eredmények és információk ugyanis még rendkívül hiányosak.

Jelenlegi tudásszintünkön abból a közismert tényből kell kiindulni, hogy az egyes elemátalakulási folyamatokban igen nagy szerepe van a redoxipotenciál értékének (és viszont). DELAUNE és munkatársai (1998) adnak széleskörű irodalmi áttekintést az egyes elemek, ill. vegyületeik redoxipotenciál által befolyásolt (és viszont) átalakulásairól. Közismert, hogy aerob rendszerekben az oxigén a terminális elektronakceptor, s redukálódik, miközben az un. elektrondonorok oxidálódnak. Ezeket a folyamatokat az aerob mikroorganizmusok végzik, miközben víz és széndioxid képződik. Miután a vízben vagy az üledékben az oxigén elfogyott, a fakultatív és/vagy obligát anaerob baktériumok szaporodnak el, s további elemátalakulások kezdődnek. A főbb folyamatokat tekintve először a nitrát redukálódik ammóniává, majd a mangán(IV) mangán(II)-vé, a vas(III) vas(II)-vé, a szulfát hidrogén-szulfiddá, s végül a széndioxid metánná (vö. 13. ábra). Természetesen ezek a folyamatok bonyolult, enzimszerek által irányított módon mennek végbe, s mindenképpen meg kell említeni, hogy a redoxipotenciálnak a 13. ábrán feltüntetett értékei akkor jellemzőek, ha a

rendszerben az adott átalakulás játssza a döntő szerepet. Ez egyben azt is jelenti, hogy – különösen az üledékekben – az ún. mikroterekben ezzel egyidejűleg más elemátalakulási folyamatok is lejátszódhatnak, habár azok éppen akkor nem dominánsak az adott rendszerben.



13. ábra

Az üledékekben lejátszódó fontosabb elemátalakulási folyamatok (DELAUNE et al. 1998) kritikus redoxipotenciál értékei (a foszfinra vonatkozó pontozott rész feltételezett).

Az utóbbi két évtizedben igen kiterjedt kutatások folytak az egyes elemátalakulási folyamatoknak a redoxipotenciáltól való függőségére (és viszont) vonatkozóan, mégis jelenleg nincsenek konkrét ismeretek a foszfát foszfinná történő redukciójának redoxipotenciál-viszonyairól. A 13. ábrán feltüntetett satírozott, foszfinra vonatkozó rész (DELAUNE et al. 1998) jelenleg csak feltételezés, bár minden jel arra mutat, hogy ez az átalakulás a redoxipotenciál

erősen negatív értéke mellett kell végbemenjen. További kutatások szükségesek a pontos értékek és részletek megismerésére.

Az eddigi kutatási eredmények alapján azonban egyértelműen állítható, hogy könnyen bontható szerves anyag hozzáadásával jelentősen fokozni lehet az üledék foszfinprodukciónak. A floridai Everglades mocsár (USA) üledékének foszfinprodukciónak rátája például $15,7 \pm 2,9$ pg/g nedves anyag/nap értékről 380 ± 70 pg/g nedves anyag/nap értékre nőtt, miután peptont és foszfátot adtak az üledékhez (DEVAL I. és DELAUNE 1995). Csirkeürülék, csontörlemény vagy lecitin hozzáadása az üledékhez hasonlóan a foszfinképződés és foszfinemisszió növekedésével járt (CAO et al. 2000), csakúgy, mint glükóz és pirogallol hozzáadása (EISMANN et al. 1997a).

5.2. A környezeti feltételek, melyek a foszfintermelődést lehetővé teszik, milyen hatással lehetnek a vízi élőközösségekre?

A foszfin köztudomásúan erősen toxikus gáz, és mutagén hatása is kimutatott emberekre, állatokra és növényekre is (GLINDEMANN et al. 1996a; LIU et al. 1999; ROELS és VERSTRAETE 2001). A foszfin 4 órás LC50 értéke patkányokra 15 mg/m^3 . Az átlagos idő-súly kitettség (un. TWA) standard értéke $0,4 \text{ mg/m}^3$ (ROELS és VERSTRAETE 2001). A foszfint széles körben használják, egyrészt a növényvédelemben (főleg mint inszekticid a növényi magvak fertőtlenítésére, dohánylevél állagmegőrzésére, patkányirtásra), másrészt a mikroelektronikában. Nagyobb koncentrációban toxikus hatású lehet a vízi élőlényekre is (ROELS és VERSTRAETE 2001).

EISMANN és munkatársai (1997b) végeztek igen érdekes kísérleteket arra vonatkozóan, hogy a foszfin milyen koncentrációban gátolja a biogáz fejlődését. Laboratóriumi kísérletsorozatuk eredményei alapján megállapították, hogy 50%-os gátlás közelítőleg 150 ppm foszfinkoncentráció esetén alakult ki, de élesztőkivonat hozzáadása után még 1000 ppm foszfinkoncentráció esetén is tapasztaltak biogázfejlődést.

A fentiek ellenére mégis feltételezhető, hogy a normál vízi rendszerek esetében képződő kis mennyiségű foszfin nem toxikus a vízi élőközösségekre. A foszfinképződés kapcsán fennálló egyéb környezeti feltételek (pl. redoxipotenciál, pH, oxigénhiány) egyes élőlények számára hátrányt jelenthetnek ugyan, míg mások számára – éppen ellenkezőleg – előnyök lehetnek.

5.3. A foszfintermelődésre alkalmas területek hogyan alakulnak térben és időben?

A foszfin jelenléte a természetben ma már teljesen és általánosan elfogadott. Képződésének térbeli és időbeli alakulásáról kitűnő táblázatos áttekintés található GLINDEMANN és munkatársai (2005) összefoglaló munkájában, amelyet a dolgozat végére illesztettünk be „Függelék”-ként. Természetesen ma még a világirodalom áttekintése alapján sem adható egyértelmű válasz arra, hogy pontosan milyen tér- és időbeli folyamatok határozzák meg az foszfinképződést a különböző vízterekben. Így a Balaton és a Kis-Balaton esetében is további kiterjedt kutatásokra lenne szükség ahhoz, hogy a

foszfinképződés tér- és időbeli dinamikáját feltárhassuk.

5.4. Mi történik a víztestben az aljzatról felszabaduló foszfinnal? Mi történik a gáz formájában távozó foszfinnal? Ebből mennyi jut vissza a rendszerbe?

A foszfin oldhatósága vízben csekély mértékű (ROELS és VERSTRAETE 2001). A foszfinnak az üledékből való felszabadulása mindig más gázokkal együtt történik (pl. széndioxid, metán, nitrogén, hidrogén-szulfid), így a viszonylag kis koncentrációban lévő foszfin nagy valószínűséggel eléri a vízfelszínt (különösen sekély tavakban, tározókban). Mivel az üledékből történő gázfelszabadulás többnyire viharos időben, a légnyomás hirtelen csökkenése kapcsán válik intenzívvé, így az ilyenkor a felszínre kerülő foszfin a légáramlatokkal nagy valószínűséggel elsodródik, azaz a közvetlen visszajutás lehetősége elég minimális. A foszfin egyébként a korábbi feltételezésekkel szemben lényegesen kevésbé reakcióképes, ezt igazolja az is, hogy jelenlétét széles körben kimutatták [pl. a pedoszféra (un. lower terrestrial troposphere – GLINDEMANN et al. 1996b), a troposzférában (un. upper troposphere – GLINDEMANN et al. 2003), nagyvárosi levegőben (LIU et al. 1999; GLINDEMANN et al. 2003), rizsföldeken (HAN et al. 2000), tengeri levegőben (GASSMANN et al. 1996)]. Az irodalomban található jelenlegi ismeretek alapján a foszfin elbomlását és oxidációját leginkább a fény („UV radiation”) indukálja (LIU et al. 1999; GLINDEMANN et al. 2003), de ahhoz jelenleg kevés az ismeretünk, hogy pontosan nyomon tudjuk követni a foszfin útját és forgási (turnover) idejét a légkörben.

5.5. Mennyi foszfor képes a rendszerből foszfin formájában távozni, figyelembe véve a térbeli és időbeli viszonyokat?

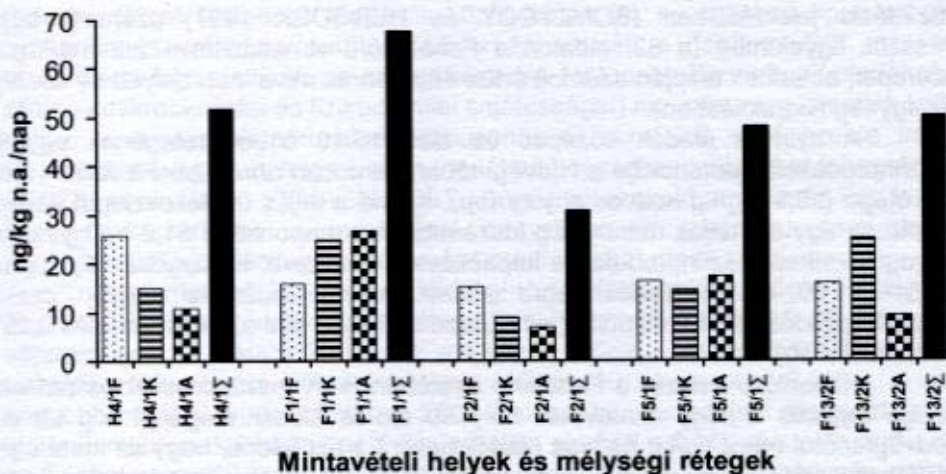
A világirodalomban a különböző közegekben keletkező és részben felszabaduló foszfinra (mind a gáz halmazállapotú un. szabad foszfinra, mind pedig az üledékben lévő, kötött, szilárd halmazállapotú un. matrix-bound foszfinra) vonatkozóan ma már igen sok adat található. Az eddigi adatok tükrében egyértelműen megállapítható, hogy a szabad foszfin részaránya kivétel nélkül minden vizsgált rendszerben csupán kis százalékát teszi ki az összes foszfinnak, azaz a matrix-bound foszfin a fő foszfin-fajta („phosphine-species” – vö. pl. EISMANN et al. 1997c; DEVAI I. és DELAUNE 1995; CAO et al. 2000; MORTON et al. 2003; GLINDEMANN et al. 2005). A közölt értékek tág határok között változnak, a talajokban, vízi üledékekben és szennyvíziszapokban a ng/kg nagyságrendtől a µg/kg nagyságrendig, a különböző biogázokban (pl. szennyvíz, szeméttelap, fermentor, komposzt) a ng/m³ nagyságrendtől a µg/m³ nagyságrendig, míg az atmoszférában a pg/m³ nagyságrendtől a ng/m³ nagyságrendig (GLINDEMANN et al. 2003). Ezek az adatok azt sejtetik, hogy ennek a redukált foszforformának a korábban gondoltnál fontosabb szerepe van a foszforciklusban.

A következő fejezetben lesz szó a Kis-Balatonon jelenleg elvégzett, a foszfinprodukciós kapacitásra vonatkozó vizsgálatok eredményeinek olyan szempontú értékeléséről, hogy mennyi foszfor távozik a rendszerből foszfin

formájában. Az irodalmi adatok alapján becsülhetően ez a mennyiség igen változó lehet. Az eddig mért maximális értékek alapján például a Hídvégi-tó nyíltvízes (16,6 km² terület) részén az üledék felső 10 cm-es részéből a matrix-bound foszfin formájában "eltávozó" foszfor mennyisége – a foszfinképződés szempontjából kedvezőbb feltételek mellett – akár a jelenleg kapott értékek (vö. 5.6. fejezet) tíz-százszorosát is elérhetné (vö. Függelék: Table 1). Már itt is meg kell jegyezni azonban, hogy a legújabb kutatások (MORTON et al. 2003) arra engednek következtetni, hogy a matrix-bound foszfin meghatározására szolgáló jelenlegi módszerek esetenként jelentősen alábecsülik annak mennyiségét, mivel a fémfoszfidok (ezek közül is különösen a vasfoszfidok) foszfin formájában történő visszanyerési százaléka (akár savas, akár lúgos feltárást alkalmaznak) változó (a vasfoszfidok esetében kevesebb, mint 0.1% [!!!!]). Megállapítható tehát, hogy további kutatások szükségesek annak eldöntésére, hogy mennyi foszfor képes egy-egy rendszerből foszfin formájában távozni.

5.6. A foszfin formájában távozó foszfor milyen hatékonysággal képes a rendszer foszfortartalmát csökkenteni? (Ez a mennyiség egy évben tonnában mennyi?) A foszfin formájában távozó foszformennyiség és a Zalán érkező foszformennyiség milyen arányban áll egymással?

Erre a kérdéscsoportra – először a jelenlegi vizsgálatok összegzett eredményei (vö. 14. ábra) alapján – a következő választ lehet adni.



14. ábra

A foszfinproduktions potenciál értékei a Kis-Balaton Vízávédelmi Rendszer területéről származó üledékminták 30 cm-es oszlopaiban [H4, F1, F2, F5, F13 = mintavételi helyek (vö. 1–2. ábra); F = felső, K = középső, A = alsó 10–10 cm-es üledékréteg átlagértékei; Σ = a teljes üledékoszlopra vonatkozó érték].

A forrásmunkákból (POMOGYI et al. 1996; KORPONAI 2002) kiszűrhető adatok alapján a Hidvégi-tónál 1910 ha-nyi, a Fenéki-tónál pedig 4550 ha-nyi területet lehet vizes élőhelynek (wetland) tekinteni. A Hidvégi-tó területének 87%-a nyíltvízzel és hínárossal, 13%-a mocsárinövény-állományokkal borítottnak vehető. A Fenéki-tó területéből a nyíltvíz és a hínárosok 15%-os, a nádasok 45%-os, az egyéb mocsárinövény-állományok pedig 40%-os részesedésűek. Ezek az adatok képezték a két víztérnél a részletes számítások alapját. Tekintettel azonban arra, hogy a mintavételi helyek száma csekély volt, s a különböző típusú helyeken mért értékek között nem volt lényeges, legalábbis a becslés nagyságrendjét befolyásoló eltérés, a továbbiakban csak a vízterenkénti átlagértékekkel számoltunk.

A Hidvégi-tónál mért foszfinproduktions potenciál alapján a nyíltvízi üledék felső 10 cm-es rétegében átlagosan 25,9 ng/kg nedves anyag/nap mennyiségű foszfin képződik. Ha a nyíltvízes részt 16,6 km² területűnek, a felső 10 cm-es üledékréteget pedig 1,22 g/cm³ sűrűségűnek vesszük, akkor megállapíthatjuk, hogy egy év alatt 19,2 kg foszfin képződik nedves üledékre vetítve, ami foszforra átszámítva 17,6 kg-nak felel meg. Ez az érték teljesen elenyésző része a Zalán egy év alatt beérkező foszfor mennyiségének, hiszen ha azt jelenleg 45 tonnának vesszük (SOMLYÓDY és HERODEK 1997), akkor ennek mindössze 0,04%-a. Hasonlóan csekély értéket (1,06 mgP/m²/év, azaz 0,0029 mgP/m²/nap, ami megfelel 0,11%-nak) kapunk akkor is, ha a Hidvégi-tó fajlagos összes foszfor terhelését tekintjük számítási alapnak, ami 2,64 mgP/m²/nap értékűnek vehető (POMOGYI 1995). Itt szükségesnek tartjuk megjegyezni, hogy egészen más – méghozzá sokkal nagyobb – értéket kapunk akkor, ha a számításhoz az ún. "Szintézis jelentés"-ben (SOMLYÓDY és HERODEK 1997) szereplő adatot vesszük figyelembe (a 82. oldalon a Fenéki-tóra vonatkoztatva 2,2 mgP/m²/év szerepel, az ennek alapján számolt érték 48% lenne, mivel nap helyett év szerepel az egységmegjelölésben).

A nyíltvízi üledék középső és alsó 10-10 cm-es rétegének együttes foszfinproduktions potenciálja a Hidvégi-tóban pontosan annyi, mint a felső 10 cm-es rétegé (25,9 mg/kg nedves anyag/nap). Így ha a teljes üledékoszlopot vesszük alapul az egy évi teljes mennyiség kiszámításhoz (napenkénti 51,8 ng/kg nedves anyagra vetített foszfinproduktions kapacitással számolva, s átlagosan 1,31 g/cm³ sűrűségű 30 cm-es üledékrétegre vonatkoztatva), akkor is nagyon csekély foszfinképződési értéket kapunk (mindössze 113 kgP, ami az éves terhelés 0,25%-ának felel meg).

Hasonló a helyzet a Fenéki-tó esetében is. A foszfinproduktions potenciál átlaga ugyanis a négy mintavételi hely 30 cm-es üledékrétegénél alig tér el a Hidvégi-tóétól (49,2 ng/kg nedves üledék/nap). Ez azt jelenti, hogy az itteni egész évi foszfinképződés mértéke is igen csekély (293 kgP, ami az éves terhelés 0,65%-ának felel meg).

A Fenéki-tó egyes mintavételi helyei között nincsenek jelentős eltérések a teljes 30 cm-es üledékréteg foszfinproduktions kapacitásának mértékében [a legnagyobb értéket a nyíltvízes helyen kaptuk (KB-F-1-1: 67,7 ng/kg nedves anyag/nap), a legkisebbet a nádas állományban (KB-F-2-1: 30,8 ng/kg nedves anyag/nap), a két vegyes mocsárinövényes állományban pedig egymáshoz

nagyon hasonlót és egészen átlag közelit (KB-F-5-1: 48,1 ng/kg nedves anyag/nap; KB-F-13-2: 50,3 ng/kg nedves anyag/nap)).

A Fenéki-tónál kapott eredmények alapján nyugodtan mondhatjuk, hogy a Hidvégi-tó mocsárinövény-állományai esetében is számolhatunk az itt kapott átlagértékkel. A foszfinképződés mértéke azonban a Hidvégi-tó teljes területét figyelembe véve is csekélynek tekinthető (130 kgP, ami az éves terhelés 0,29%-ának felel meg).

A foszfin formájában történő terheléscsökkenés azonban – a Kis-Balaton Vízügyi Rendszer teljes területére kivetítve – még mindezeket figyelembe véve sem éri el a beérkező terhelés 1%-át (423 kgP, ami a teljes terhelés 0,94%-ának felel meg).

Mindezekből egyértelműen következik, hogy a jelenlegi vizsgálatssorozat eredményei alapján a foszfinképződésnek nincs igazán jelentős szerepe a Kis-Balaton Vízügyi Rendszer foszforforgalmában, s ezáltal a Balaton foszforterhelésének csökkentésében sem.

Az előző megállapításban nem véletlenül szerepel a "jelenlegi vizsgálatssorozat" kitétel. A teljesség kedvéért ugyanis feltétlenül meg kell jegyeznünk, hogy a mintavétel idején észlelt körülmények (alacsony vízállás, hűvös idő, fenékig aerob víztömeg, üledékfelkeveredés) nem kedveznek a foszfinképződésnek. Az sem kizárható továbbá, sőt inkább valószínűnek tekinthető, hogy a foszfinképződés mértéke a Kis-Balaton egyes részein – az ottani, helyileg kedvező adottságok miatt – jóval jelentősebb az általunk tapasztalttnál, annál akár egy-két nagyságrenddel is nagyobb mértékű lehet. Végül nem tartjuk elhanyagolhatónak az a tényt sem, hogy a foszforforgalomban szerepet játszó fontosabb tényezők közül többet (pl. a vegetáció típusától függő gyökér/hajtás arányt, a detritusz körforgási rátáját, a detritusz C/P arányát, a kénforgalmi folyamatokat, az anyagcsereutak fontosabb típusait, az üledékoszlop számos mikrobiológiai és fiziko-kémiai sajátosságát) ma még nem ismerjük kellően ahhoz (s a vizsgálatssorozattal párhuzamosan sem volt mód ezekre irányuló felméréseket végezni), hogy igazán mértékadó összehasonlításokat tehessünk (vö. REDDY et al. 1999 ; VYMAZAL 2001). A más időszakokban és más körülmények között mért értékek a mostaninál nagyobbak is lehetnek, amelyek akár nagyságrendileg is lényeges eltéréseket eredményezhetnek.

Közismert például, hogy a Hidvégi-tó foszforterhelése erősen ingadozik, az összes foszforra vonatkozóan például az utóbbi években 20–80 t/év között változott (vö. SZILÁGYI 2001). Ez azt jelenti, hogy a foszfin formájában történő terheléscsökkenés az előbbi adatoknál kisebb (80 t/év esetén 0,53%), ill. annál nagyobb mértékű is lehet (mint pl. 2000-ben, amikor a rendkívül csapadékszegény időjárás miatt csak 21 t volt az éves terhelés, elérheti a 2,1%-ot is). Ha pedig azt is tekintetbe vesszük, hogy a foszfin formájában történő foszforeltávozás mértékét valójában csak a ma még rendkívül bizonytalanul becsülhető biológiailag hozzáférhető foszfor (BHP) mennyiségével lehet érdemben összevetni, akkor ez az érték akár a 3%-ot is megközelítheti (70%-ra becsülve az összes foszforból a BHP mennyiségét). Ez az érték pedig még a mostani kedvezőtlen foszfinképződési körülményeket tekintve is közel egyenrangú tényezője a foszforterhelést csökkentő

néhány más természetes folyamatnak (vö. pl. SZILÁGYI 2001, 5.5. és 5.6. ábrák, p. 37–38.).

Megítélésünk szerint tehát – különös tekintettel a korábban bemutatott külföldi eredményekre – a kérdés további kutatása, kiegészítve természetesen a háttérváltozókra vonatkozó vizsgálatokkal, mindenképpen indokoltnak tekinthető és ajánlott.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a kutatómunka erkölcsi és anyagi támogatásáért a Balaton-felvidéki Nemzeti Park Igazgatóságnak (Veszprém), személy szerint pedig KOVÁCS BÉLA igazgatónak és munkatársainak (PETRÓCZI IMRE, MEGYER CSABA, CSERVENKA JUDIT). A kutatómunkával kapcsolatos adminisztratív feladatok gondos ellátásáért PINCZÉS IMRE ügyvezető igazgatónak (D&P Környezetvédelmi és Szolgáltató Kft., Debrecen) vagyunk hálásak. A terepmunkában elsősorban FUTÓ ELEMÉR és a Balaton-felvidéki Nemzeti Park Igazgatóság fenékpusztai munkatársai (HORVÁTH JENŐ, LAKATOS JÓZSEF, LELKES ANDRÁS és CSERÉP ATTILA), továbbá NAGYNÉ HAJDÚ ÉVA nyújtottak nélkülözhetetlen segítséget, amiért köszönetünket fejezzük ki. MISKOLCZI MARGIT ügyvivő szakértőt (Debreceni Egyetem, Hidrobiológiai Tanszék) a dolgozat összeállítása – elsősorban az ábrák és a táblázatok gondos kivitelezése, ill. az irodalomjegyzék összeállítása – során végzett munkájáért illeti köszönet.

7. Irodalom

- BARRENSCHEEN, H.K. – BECKH-WIDMANSTETTER, H.A. 1923: Über bakterielle Reduktion organisch gebundener Phosphorsäure. – *Biochemische Zeitschrift* 140: 279–283.
- BRINCKMAN, F.E. – OLSON, G.J. 1990: Atmospheric and marine trace chemistry: interfacial biomediation and monitoring. – *Marine Chemistry* 30: 147–160.
- BURFORD, J.R. – BREMNER, J.M. 1972: Is phosphate reduced to phosphine in waterlogged soils? – *Soil Biology & Biochemistry* 4/4: 489–495.
- CAO, H.F. – LIU, J.-A. – ZHUANG, Y.H. – GLINDEMANN, D. 2000: Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation. – *Science in China, Series B-Chemistry* 43/2: 162–168.
- CARACO, N.F. – COLE, J.J. – LIKENS, G.E. 1992: New and recycled primary production in an oligotrophic lake: Insights for summer phosphorus dynamics. – *Limnology and Oceanography* 37/3: 590–602.
- CHASTEEN, T.G. – FALL, R. – BIRKS, J.W. – MARTIN, H.R. – GLINSKI, R.J. 1991: Fluorine-induced chemiluminescence detection of phosphine, alkyl phosphines and monophosphinate esters. – *Chromatographia* 31/7–8: 342–346.

- DELAUNE, R.D. – PATRICK, W.H., JR. – GUO, T. 1998: The redox-pH chemistry of chromium in water and sediment. In: ALLEN, H.E. – GARRISON, A.W. – LUTHER, G.W. (edit.): *Metals in surface waters*. – Sleeping Bear Press, Inc., Chelsea, p. 241-255.
- DÉVAI GY. (szerk.) 1998: Kénforgalmi vizsgálatok a Balatonban és vízgyűjtőjén, különös tekintettel a Kis-Balatonra. Zárójelentés. – Kézirat, KLTE Ökológiai Tanszéke, Debrecen.
- DÉVAI, I. – FELFÖLDY, L. – WITTNER, I. – PLÓSZ, S. 1988: Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere. – *Nature* 333: 343–345.
- DEVAI, I. – DELAUNE, R.D. 1995: Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils. – *Organic Geochemistry* 23/3: 277–279.
- DEVAI, I. – DELAUNE, R.D. – DEVAI, G. – PATRICK, W.H., JR. – CZEGENY, I. 1999: Phosphine production potential of various wastewater and sewage sludge sources. – *Analytical Letters* 32/7: 1447–1457.
- DUSSART, B. 1966: *Limnologie. L'étude des eaux continentales*. – Gauthier-Villars, Paris, XXIV + 677 pp.
- EISMANN, F. – GLINDEMANN, D. – BERGMANN, A. – KUSCHK, P. 1997a: Balancing phosphine in manure fermentation. – *Journal of environmental Science and Health, Part B-Pesticides Food Contaminants and agricultural Wastes* 32/6: 955–968.
- EISMANN, F. – GLINDEMANN, D. – BERGMANN, A. – KUSCHK, P. 1997b: Effect of free phosphine on anaerobic digestion. – *Water Research* 31/11: 2771–2774.
- EISMANN, F. – GLINDEMANN, D. – BERGMANN, A. – KUSCHK, P. 1997c: Soils as source and sink of phosphine. – *Chemosphere* 35/3: 523–533.
- GASSMANN, G. 1994: Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere. – *Marine Chemistry* 45/3: 197–205.
- GASSMANN, G. – GLINDEMANN, D. 1993: Phosphan (PH_3) in der Biosphäre. *Angewandte Chemie* 105/5: 749–751.
- GASSMANN, G. – SCHORN, F. 1993: Phosphine from Harbor surface sediment. – *Naturwissenschaften* 80/2: 78–80.
- GASSMANN, G. – BEUSEKOM, J.E.E., VAN – GLINDEMANN, D. 1996: Offshore atmospheric phosphine. – *Naturwissenschaften* 83/3: 129–131.
- GLINDEMANN, D. – BERGMANN, A. 1995: Spontaneous emission of phosphane from animal slurry treatment processing. – *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* 198/1: 49–56.
- GLINDEMANN, D. – STOTTMEISTER, U. – BERGMANN, A. 1996a: Free phosphine from the anaerobic biosphere. – *Environmental Science and Pollution Research* 3/1: 17–19.
- GLINDEMANN, D. – BERGMANN, A. – STOTTMEISTER, U. – GASSMANN, G. 1996b: Phosphine in the lower terrestrial troposphere. – *Naturwissenschaften* 83/3: 131–133.
- GLINDEMANN, D. – EDWARDS, M. – KUSCHK, P. 2003: Phosphine gas in the upper troposphere. – *Atmospheric Environment* 37/18: 2429–2433.

- GLINDEMANN, D. – EDWARDS, M. – LIU, J.A. – KUSCHK, P. 2005: Phosphine in soils, sludges, biogases and atmospheric implications—a review. – *Ecological Engineering* 24: 457–463.
- HAN, S.H. – ZHUANG, Y.H. – LIU, J.-A. – GLINDEMANN, D. 2000: Phosphorus cycling through phosphine in paddy fields. – *The Science of the total Environment* 258/3: 195–203.
- HUTCHINSON, G.E. 1957: A treatise on limnology. I. Geography, physics, and chemistry. – John Wiley and Sons, Inc., New York, XIV + 1015 pp.
- IVERSON, W.P. – OLSON, G.J. 1984: Anaerobic corrosion of iron and steel: a novel mechanism. In: KLUG, M.J. (edit.): *Current perspectives in microbial ecology*. – American Society for Microbiology, Washington, D.C., p.623–627.
- JENKINS, R.O. – MORRIS, T.A. – CRAIG, P.J. – RITCHIE, A.W. – OSTA, N. 2000: Phosphine generation by mixed- and monoseptic-cultures of anaerobic bacteria. – *The Science of the total Environment* 250/1–3: 73–81.
- KORPONAI J. 2002: Plaktonrákok tér- és időbeli mintázata, táplálékláncban való szerepük a Hídvégi-tóban. – Kossuth Egyetemi Kiadó, Debrecen, 113 pp.
- LEWIS, W.M., JR. – GRANT, M.C. – HAMILTON, S.K. 1985: Evidence that filterable phosphorus is significant atmospheric link in the phosphorus cycle. – *Oikos* 45/3: 428–432.
- LIU, J.-A. – YAHUI, C.H.Z. – KUSCHK, P. – EISMANN, F. – GLINDEMANN, D. 1999: Phosphine in the urban air of Beijing and its possible sources. – *Water, Air and Soil Pollution* 116/3–4: 597–604.
- METCALF, W.W. – WANNER, B.L. 1991: Involvement of the *Escherichia coli* phn (psiD) gene cluster in assimilation of phosphorus in the form of phosphonates, phosphite, Pi esters, and Pi. – *Journal of Bacteriology* 173/2: 587–600.
- MORTON, S.C. – GLINDEMANN, D. – EDWARDS, M.A. 2003: Phosphates, phosphites, and phosphides in environmental samples. – *Environmental Science & Technology* 37/6: 1169–1174.
- POMOGYI P. 1995: A Balaton és más állóvizeink vízminőségvédelmét és vízminőségjavítását elősegítő kutatás a Kis-Balatonon. Zárójelentés. – Kézirat, Keszthely.
- POMOGYI P. – SZEGLET P. – CSATÓ É. 1996: A Kis-Balaton Védőrendszer Fenéki-tó nádas társulásainak változásai a vegetációtérképezés alapján. In: POMOGYI P. (szerk.): 2. Kis-Balaton Ankét. – PATE, Keszthely, p. 198–213.
- POMOGYI P. – DÖMÖTÖRFY ZS. 2002: Mennyi nádas pusztult ki a Kis-Balatonon a Vízvédelmi Rendszer üzemelése során? – *Hidrológiai Közöny* 82/I–XII: 96–98.
- REDDY, K.R. – KADLEC, R.H. – FLAIG, E. – GALE, P.M. 1999: Phosphorus retention in streams and wetlands: A review. – *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29/1: 83–146.
- ROELS, J. – VERSTRAETE, W. 2001: Biological formation of volatile phosphorus compounds. – *Bioresource Technology* 79/3: 243–250.

- RUDAKOW, K.J. 1929: Die Reduction der mineralischen Phosphate auf biologischem Wege. – Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten 79: 229–245.
- RUTISHAUSER, B.V. – BACHOFEN, R. 1999: Phosphine formation from sewage sludge cultures. – *Anaerobe* 5/5: 525–531.
- SOMLYÓDY L. – HERODEK S. (szerk.) 1997: A Kis-Balaton Alsó Tározó felülvizsgálata. Szintézis jelentés. – Kézirat, Budapest.
- SZILÁGYI F. 2001: A Kis-Balaton 2000. évi vizsgálati és kutatási eredményeinek szintézise. Munkabeszámoló. – Kézirat, ÖkoTech, Budapest.
- TSUBOTA, G. 1959: Phosphate reduction in the paddy field. I. – *Soil and Plant Food* (Tokyo) 5: 10–15.
- WETZEL, R.G. 1975: *Limnology*. – W.B. Saunders Company, Philadelphia – London – Toronto, XI + 743 pp.
- VYMAZAL, J. 2001: Types of constructed wetlands for wastewater treatment: their potential for nutrient removal. In: VYMAZAL, J. (edit.): *Transformation of nutrients in natural and constructed wetlands*. – Backhuys Publishers, Leiden, p. 1–93.

FÜGGELÉK

Az 5.3. fejezetben a foszfintermelődés tér-időbeli alakulásával kapcsolatos kérdésre kellett választ adni. Ebben a témakörben GLINDEMANN és munkatársai (2005) készítettek egy kitűnő áttekintést, amelyben táblázatos formában ismertették a dolgozatuk megírásáig rendelkezésre álló adatokat irodalmi források és saját vizsgálataik alapján. Prof. Dr. DIETMAR GLINDEMANN 2009. február 19-én írásban hozzájárulását adta ahhoz, hogy a dolgozatukban lévő négy táblázatot és az annak érdemi használatát biztosító irodalomjegyzéket ebbe a közleménybe „Függelék” formájában beillesszük.

Table 1
Matrix-bound phosphine in aquatic sediments, soils, stone minerals, and animal/human waste which is placed on soils as fertilizer

Sample matrix	Location	Independent samples (n)	Phosphine (ng kg ⁻¹)		Digesting agent	References
			Average	Range		
Water, bottom, fresh	Hamburg harbour	10 locations	60	0–387		
Sediment, surface	Hamburg harbour	10 locations	99	43–201		
Sediment, subsurface	Hamburg harbour	10 locations	216	93–753	10% NaOH	Gassmann (1994)
Water, bottom, salty	German bight	18 locations	8	0–28		
Sediment, surface	German bight	18 locations	770	158–1923		
Sediment, subsurface	German bight	18 locations	853	81–2217		
Sediment, surface	Hamburg harbour	10 locations	24	0.2–56.1	10% NaOH	Gassmann and Schorn (1993)
Soil, industrial area	Germany	2 locations	60845	18440–103250	1N H ₂ SO ₄	Eismann et al. (1997)
Soil, rural area	Germany	5 locations	4476	840–17050		
Sediment, fresh	Elster river, Germany	26 (4 locations, 5 seasons)	227	4–1140		Glindemann (not published)
Sediment, landfilled over 1 year	Elster river, Germany	5 (1 location, 5 depths)	137	110–165		
Sediment, landfilled, after 4 weeks of full scale acidic leaching	Elster river, Germany	5 (1 location, 5 depths)	20	10–30	1N NaOH	
Soil of virgin tropical forest	Mahé, Seychelles	3 (1 location, 3 depths)	3	1–5		
Sewage sludge, raw	Germany	3 plants	97	65–135		
Sewage sludge, digested	Germany	2 plants	118	85–150		
Dewatered sludge	Germany	3 plants	85	10–220		
Manure, cattle	Germany, 1 plant	24 (4 seasons, 6 stages)	802	9.53–9021	1N H ₂ SO ₄	
Manure, swine	Germany, 2 plants	36 (4 seasons, 11 stages)	1626	16–11550		
Stone minerals	Mineral collection	11 minerals	1818	11–6672	1N HCl	
Soil of paddy field, flooded	Beijing, China	4 (1 location, 4 depths)	9	2–13	1N H ₂ SO ₄	Liu et al. (1999)
Sediment of water reservoir	Beijing, China	4 (1 location, 4 depths)	3	2–4		
Soil of paddy field, drainage after tilling	Beijing, China	11 (1 location, 11 depths)	2	0–7	1N H ₂ SO ₄	Han et al. (2000)
Soil of paddy field, drainage before harvest	Beijing, China	10 (1 location, 10 depths)	3	0–11		
Manure, cattle	Germany	1	14	14	10% NaOH	Gassmann and Glindemann (1993)
Manure, swine	Germany	1	964	964		
Sewage sludge, before incubation	USA	11 locations	74	8–204	10% NaOH	Devai et al. (1999)
Sewage sludge, after 7 days of incubation	USA	11 locations	545	111–2053	10% NaOH	Devai et al. (1999)

Table 2
Free phosphine in gas products of the biosphere

Sample	Location	Independent samples (n)	Phosphine, range (ng m ⁻³)	References
Biogas from sediments of sewage plants and shallow lakes	Hungary	11	11600000–382000000	Devai et al. (1988)
Landfill gas	Germany, 1994–1995	36 (1 plant, 4 seasons)	0–17731	Glindemann et al. (1996b)
Composting gas, municipal waste		14 (2 plants, 2 seasons)	22–341	
Composting gas, cattle manure biosolids		3 (seasons)	0–55	
Composting gas, swine manure biosolids		4 (seasons)	31–1015	
Interstitial gas, stored sewage sludge, limed		8 (2 plants)	833–23233	
Interstitial gas, stored sewage sludge, unlimed		3 (1 plant)	9–29	
Biogas of sewage plant		16 (4 plants, 4 seasons)	0–6167	
Marsh gas of Elster river		6 (3 locations, 2 seasons)	0–4	
Biogas of cattle manure		4 (seasons)	0–13	
Putrefaction gas of cattle manure storage		3 (seasons)	123–238	
Biogas, swine manure digestion		4 (seasons)	0–1623	
Putrefaction gas, swine manure storage		14 (2 plants, 4 seasons)	51–8995	
Biogas, putrefaction gas, 3 swine and cattle farming plants	Germany, 1996	50 (3 plants, 4 seasons)	2–47000	Glindemann (unpublished)
Landfill gas	Beijing, China	11 (wells)	32–1062	Liu et al. (1999)
Marsh gas, paddy field	Beijing, China	4	26–41	
Marsh gas, water reservoir	Beijing, China	4	44–135	
Monoseptic bacterial culture headspace	UK	12 (bacterial strains)	0–76000	Jenkins et al. (2000)
Faeces mixed bacterial culture headspace	UK	6	36000–720000	
Flatus gas of human colon, 2 males, meat rich diet	UK	4	0–40000	Chughtai et al. (1998)
Headspace in sewage sludge inoculated media	Switzerland	2	113–125	Rutishauser and Bachofen (1999)

Table 3
Emission flux of phosphine from the biosphere

Origin	Location	Emission ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	References	Number of samples (n)
Soil of brackish marsh	Louisiana, USA	0.42–3	Devai and DeLaune (1995)	2
Louisiana salt marsh		0.91–6.52	Devai and DeLaune (1995)	2
Soil of paddy field	Beijing, China	–13 to +22	Han et al. (2000)	144
Intertidal mud flat area	North Sea, German bight	4500	Gassmann (2001, personal communication)	

Table 4
Phosphine in the atmosphere at locations around the world (height 1 m above ground, sampled at night between 10 p.m. and 6 a.m., unless otherwise indicated)

Sampling location	Sampling time	Number of samples (n)	Phosphine [pg m^{-3}]		Source
			Average	Range	
Germany, urban location in Berlin	18 September 1995	2 locations	157050	135380–178700	
Germany, urban area in Leipzig	21 September 1994	6 locations	4630	3930–5900	
Germany, rural area east of Leipzig	21 September 1994	13 locations	2030	1110–3420	
Germany, urban area in Hamburg	5 October 1994	5 locations	2030	650–4490	
Germany, rural area west of Stuttgart	13 October 1994	6 locations	1520	490–3060	
Germany, Leipzig, 120 m, top of university tower	September 1994–July 1995	8 days	480	0–980	Glindemann et al. (1996)
Germany, urban location in Leipzig	September 1994–July 1995	77 days	850	0–8880	
Germany, urban location in Leipzig, 12 a.m.	September 1994–July 1995	77 days	116	0–1720	
Argentina, urban area in Buenos Aires	11 April 1995	5 locations	620	320–1200	
Tunisia, rural location near Hammamet	23 March 1995	6 locations	510	0–1150	
Seychelles, Mahé	April 1995	13 locations	280	0–410	
Israel, rural area, Ein Bokek and Rishon LeZion	19, 22 January 1995	4 locations	130	0–300	
Namibia, rural area	March 1995	5 locations	40	0–280	
High altitude 12,500 m, trans North Atlantic flight with research airplane	24–25 November 1995	12 locations/heights	956	200–2450	Glindemann (unpublished)
Germany, marine air, North Sea	Summer 1996	9 locations	250	41–855	Gassmann (1994)
China, Beijing, urban residential area	Summer 1997	10 days	14890	2600–64800	Liu et al. (1999)
China, Beijing, urban residential area	Winter 1997	10 days	1230	0–2700	
China, Beijing, urban residential area, 12 a.m.	Summer 1997	10 days	1100	0–11000	
China, Beijing, urban residential area, 12 a.m.	Winter 1997	10 days	970	0–4000	
Beijing, tower, high altitude, 0 to 300 m above ground	25 March 1998	7 heights	1414	1100–2300	
China, near Beijing, paddy field (adjacent air), 12 a.m.	25 June 1997	3 locations	137290	127220–145860	

Table 4 (Continued)

Sampling location	Sampling time	Number of samples (n)	Phosphine [pg m^{-3}]		Source
			Average	Range	
China, near Beijing, water reservoir (adjacent air), 12 a.m.	25 June 1997	4 locations	97970	50120–166280	
China, Beijing, urban landfill site (adjacent air), 12 a.m.	27 June 1997	11 locations	14020	1080–71000	
China, Beijing, paddy field (adjacent air)	25 June 1999–28 September 1999	4 days	42000	2500–100000	Han et al. (2000)
China, Beijing, paddy field (adjacent air), 12 a.m.	25 June 1999–28 September 1999	4 days	4500	1000–7000	

References

- Bolin, B., Cook, R.B., 1983. The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions. John Wiley & Sons, New York, NY, p. 327.
- Cao, H.F., Liu, J., Zhuang, Y.H., Glindemann, D., 2000. Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation. *Sci. China Ser. B* 43, 162–168.
- Chughtai, M., Pridham, P.B., Gates, P.N., Cooke, M., 1998. Determination of Phosphine by packed column gas chromatography with alkali flame ionisation detection. *Anal. Commun.* 35, 109–111.
- Devai, I., DeLaune, R.D., 1995. Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils. *Org. Geochem.* 23, 277–279.
- Devai, I., DeLaune, R.D., Devai, G., Patrick, W.H., Czegeny, I., 1999. Phosphine production potential of various wastewater and sewage sludge sources. *Anal. Lett.* 32, 1447–1457.
- Devai, I., Felföldy, L., Wittner, I., Plosz, S., 1988. Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere. *Nature* 333, 343–345.
- Devai, I., Wittner, I., Felföldy, L., Plosz, S., 1984. Process for freeing from phosphate the solutions containing phosphate, via microbiological way, and purifying the phosphates. Hungarian Patent 194129.
- Eismann, F., Glindemann, D., Bergmann, A., Kusch, P., 1997. Soils as a source and sink of phosphine. *Chemosphere* 35, 523–533.
- Emsley, J., 2000. The 13th Element: The Sordid Tale of Murder, Fire, and Phosphorus. John Wiley & Sons, New York, NY, p. 327.
- Frank, R., Rippen, G., 1987. Verhalten von Phosphin in der Atmosphäre. *Lebensmitteltechnik* 17, 409–411.
- Gassmann, G., 1994. Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere. *Mar. Chem.* 45, 197–205.
- Gassmann, G., Glindemann, D., 1993. Phosphane in the Biosphere. *Angew. Chem. Int. Ed.* 32, 761–763.
- Gassmann, G., Glindemann, D., van Beusekom, J., 1996. Offshore atmospheric phosphine. *Naturwissenschaften* 83, 129–131.
- Gassmann, G., Schorn, F., 1993. Phosphine from harbour surface sediments. *Naturwissenschaften* 80, 78–80.
- Glindemann, D., Bergmann, A., 1995. Spontaneous emission of phosphane from animal slurry treatment processing. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* 198, 49–56.
- Glindemann, D., Bergmann, A., Stottmeister, U., Gassmann, G., 1996a. Phosphine in the lower terrestrial troposphere. *Naturwissenschaften* 83, 131–133.
- Glindemann, D., Stottmeister, U., Bergmann, A., 1996b. Free phosphine from the anaerobic biosphere. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 3, 17–19.
- Glindemann, D., Eismann, F., Bergmann, A., Kusch, P., Stottmeister, U., 1998. Phosphine by bio-corrosion of phosphide-rich iron. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 5, 71–74.
- Graham, W.F., Duce, R.A., 1979. Atmospheric pathways of the phosphorus cycle. *Geochim. Cosmochim. A* 43, 1195–1208.
- Han, S.H., Zhuang, Y.H., Liu, J.A., Glindemann, D., 2000. Phosphorus cycling through phosphine in paddy fields. *Sci. Total Environ.* 258, 195–203.
- Iverson, W.P., 1968. Corrosion of iron and formation of iron phosphide by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Nature* 217, 1265–1267.
- Jenkins, R.O., Morris, T.A., Craig, P.J., 2000. Phosphine generation by mixed- and mono-septic-cultures of anaerobic bacteria. *Sci. Total Environ.* 250, 73–81.

- Lewis, W.M., Grant, M.C., Hamilton, S.K., 1985. Evidence, that filterable phosphorus is a significant atmospheric link in the phosphorus cycle. *Oikos* 45, 428-432.
- Liu, J.A., Zhuang, Y.H., Kusch, P., Eismann, F., Glindemann, D., 1999. Phosphine in the urban air of Beijing and its possible sources. *Water Air Soil Pollut.* 116, 597-604.
- Nowicki, T.W., 1978. Gas-Liquid chromatography and flame photometric detection of phosphine in wheat. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 61, 829-836.
- Prinn, R.G., Lewis, J.S., 1975. Phosphine on Jupiter and implications for the great red spot. *Science* 190, 274-276.
- Roels, J., Verstraete, W., 2001. Biological formation of volatile phosphorus compounds: a review. *Biosour. Technol.* 79, 243-250.
- Rutishauser, B.V., Bachofen, R., 1999. Phosphine formation from sewage sludge cultures. *Anaerobe* 5, 525-531.
- Tsubota, G., 1959. Phosphate reduction in the paddy field. *Soil Plant Food Tokyo* 5, 10-15.
- World Health Organization, 1988. Phosphine and selected metal phosphides. In: *Environmental Health Criteria*, vol. 73, Geneva.